

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月24日
Date of Application:

出願番号 特願2003-079896
Application Number:

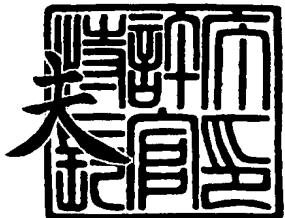
[ST. 10/C] : [JP2003-079896]

出願人 富士ゼロックス株式会社
Applicant(s):

2003年12月4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00193

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 吉野 進

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 素子

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075258

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 研二

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、

前記トナーは、少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有し、

前記潜像担持体の表面層は電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後にトナー像保持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、

前記トナーが少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有し、

前記潜像担持体の表面層が電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなり、

前記クリーニング手段は、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用す

るトナー、現像剤、製造方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、複写機やレーザービームプリンタ等において画像を形成する場合、一般にカールソン法が用いられている。従来の画像形成方法では、光学的手段等によって感光体（静電潜像担持体）表面に形成された静電潜像が、現像工程で現像された後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写され、次に定着工程で一般に熱と圧力とで記録媒体に定着される。そして、上記感光体は繰り返し使用する為、転写工程終了後に感光体表面に残る残存トナーを取り除くべくクリーニング装置が設置されている。

【0003】

この静電潜像の現像に用いられる現像方式には、トナーだけを用いる一成分現像法と、トナーおよびキャリアとからなる二成分現像剤を用いる二成分現像法とがあるが、二成分現像法は、トナーとキャリアとを攪拌することによってトナーを摩擦帶電せしめるので、キャリアの特性、攪拌条件を選定することによって、トナーの摩擦帶電量を相当程度制御できるため、画像品質の信頼性が高い等、優れた特性を有している。

【0004】

一方、電子写真プロセスに用いるトナーは、一般的に、結着樹脂（例えば、ポリエステル樹脂、ステレン・アクリル樹脂、エポキシ樹脂等）に、着色剤、帶電制御剤、離型剤等から構成される。

【0005】

また、トナーは保存性（耐ブロッキング性）、搬送性、現像性、転写特性、クリーニング特性を改善する必要があり、これらの特性の改善を目的として、種々の微粒子がトナー表面に添加されている。例えば、シリカや酸化チタン等の添加剤、あるいはそれらの表面に有機系シラン化合物で疎水化処理したものや無機酸化物で被覆した添加剤を外添することが提案されている（特許文献1乃至特許文献4を参照）。また、クリーニングに際しては、感光体表面から残留トナーが離脱しやすいこと、また、ブレード、ウェブ等のクリーニング部材と共に用いたと

き、感光体を傷つけないこと等のクリーニング性が必要となる。これら諸要求を満たすべく、乾式現像剤において、シリカ等の無機微粉、脂肪酸、その金属塩およびそれらの誘導体等の有機微粉、フッ素系樹脂微粉などを外添したトナーが種々提案され、流動性、耐久性あるいはクリーニング性の改善が図られている。

【0006】

しかしながら、従来提案されている添加剤において、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機化合物は、流動性を著しく向上させるものの、硬い無機化合物微粉により感光体表面層はへこみや傷がつきやすく、傷ついた部分でトナー固着を生じやすい等の問題がある。また、近年、省資源化の目的で再生紙の利用が増えており、一般に再生紙は、紙粉を多く発生させるという問題があり、感光体とブレード間に紙粉等が入り込み、黒筋等のクリーニング不良を誘発する。また、これらの問題を解決すべく、特許文献5においては添加剤として脂肪酸金属塩を外部添加し、特許文献6および特許文献7においてはワックスを外部添加している。上記特許文献に開示されたものにおいては、いずれも添加剤の粒径が3～20 μm と大きく、その効果を効率良く発現させるためには、相当量の添加が必要となる。さらに付け加えれば、初期的には効果的であるものの、添加剤（滑剤）独自のフィルミングにより滑剤としての膜形成が均一ではなく、画像に白ぬけ、像ぼけ等を発生させるという問題が生じる。

【0007】

また、特許文献8には脂肪酸金属塩で処理した酸化チタン粒子、特許文献9には、水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら表面処理された酸化チタン微粒子、特許文献10には、脂肪酸金属塩で表面処理された無機化合物、特許文献11には、脂肪酸アルミニウムで表面処理して疎水化した微粒子酸化チタンが提案されている。脂肪酸金属塩を表面処理に用いることで、脂肪酸金属塩自体の粒径の大きさに由来する上記課題をある程度回避している。しかし、いずれの場合でもある程度効果を示すものの、感光体表面の傷防止は不十分である。

【0008】

また一方では、特許文献12において、疎水性硬質微粉末をトナーに外添し、硬質微粉末の研磨効果により感光体を削り、トナーフィルミングを防止している

。しかし、この手法はフィルミング抑制には効果的ではあるものの、感光体表面を摩耗し、著しく感光体寿命を低下させるという欠点がある。同時に、クリーニングブレードが硬質微粉末により摩耗し、著しくブレード寿命を低下させるという欠点がある。

【0009】

また、感光体の表面酸化層を研磨、除去するために、トナー粒子100重量部に対し、少なくとも炭酸カルシウムを含む、モース硬さ3.5以上、体積基準の平均粒径0.1～10μmの研磨剤粒子と、シリカ系外添剤とを、合計で0.1～3重量部の割合で外添した電子写真用トナーが提案されている（例えば、特許文献13参照）。また、近年、高硬度表面を有する感光体を用いた画像形成方法が提案されている（例えば、特許文献14参照）。しかしながら、このような高硬度表面を有する感光体を用いて画像形成を繰り返すと画像流れあるいは他の画像欠陥の問題が生じる。これらの画像欠陥は、上記感光体表面が高硬度、即ち膜削れがほとんど発生しないため、感光体帯電における放電生成物の蓄積、あるいは、トナー、紙等の含有物質の付着に起因したものである。

【0010】

【特許文献1】

特開平4-204750号公報

【特許文献2】

特開平6-208241号公報

【特許文献3】

特開平7-295293号公報

【特許文献4】

特開平8-160659号公報

【特許文献5】

特開昭60-198556号公報

【特許文献6】

特開昭61-231562号公報

【特許文献7】

特開昭 61-231563号公報

【特許文献 8】

特開平 4-452号公報

【特許文献 9】

特開平 5-66607号公報

【特許文献 10】

特開平 5-165250号公報

【特許文献 11】

特開平 10-161342号公報

【特許文献 12】

特開平 2-89064号公報

【特許文献 13】

特開平 8-190221号公報

【特許文献 14】

特開平 11-38656号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の上記のような実情に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、トナー流動性、帶電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性を同時に、且つ長期に渡り満足できる画像形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、高硬度表面を有する感光体を用いた画像形成方法においても、長期にわたり高画質が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく銳意研究を重ねた結果、高硬度表面を有する感光体を用いた画像形成方法において、トナーに特定の無機化合物粒子を用いることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

具体的には以下のようになる。

【0014】

(1) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、前記トナーは、少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有し、前記潜像担持体の表面層は電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなることを特徴とする画像形成方法。

【0015】

(2) 前記無機粒子が平均粒径70～300nmであることを特徴とする上記(1)に記載する画像形成方法。

【0016】

(3) 前記無機粒子が炭酸カルシウムからなることを特徴とする上記(1)または(2)に記載する画像形成方法。

【0017】

(4) 前記トナーは、平均形状指数S F 1が100～140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

【数1】

$$S F 1 = (M L^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

ここで、M L：粒子の絶対最大長、A：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0018】

(5) 前記転写分離手段は、各色トナーを潜像担持体にそれぞれ現像し、転写ベルトあるいは転写ドラムに転写したのちに、各色トナーを一度に転写体へ転写することを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれか1つに記載するカラー画

像形成方法。

【0019】

(6) 前記定着手段は実質的に離型剤を供給しない定着手段であることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載するカラー画像形成方法。

【0020】

(7) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写後にトナー像保持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、前記トナーが少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有し、前記潜像担持体の表面層が電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなり、前記クリーニング手段は、潜像担持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像担持体上の残留トナーを回収することを特徴とする画像形成方法。

【0021】

(8) 前記無機粒子が平均粒径70～300nmであることを特徴とする上記(7)に記載する画像形成方法。

【0022】

(9) 前記無機粒子が炭酸カルシウムからなることを特徴とする上記(7)または(8)に記載する画像形成方法。

【0023】

(10) 前記トナーは平均形状指数S.F.1が100～140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(7)乃至(9)のいずれか1つに記載の画像形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】

(トナー)

次に本発明におけるトナーについて説明する。

【0025】

トナーは少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有していることが必要である。

【0026】

前述したようにトナーは、搬送性、現像性、転写性、帯電性等だけでなく、クリーニング特性を考慮して極めて高く制御する必要がある。クリーニングは主に転写後の感光体上に残留したトナーを取り除くことが求められる機能である。クリーニング方式としてはブレード方式、ブラシ方式があるがいずれも機械的な力が感光体にかかり、トナーを取り除くが、この際に感光体表面はブレード或いはブラシ自体、更にトナー材料が介在することで磨耗、傷が生じる場合がある。例えば、感光体に圧接されたブレードと感光体の間にトナー粒子が入り込みトナー表面を構成するシリカ、チタニア、アルミナ等が研磨剤的に感光体に作用して磨耗、傷が生じる。これはシリカ、チタニア、アルミナが搬送性、現像性、転写性に優れているが、それらがトナー感光体表面材料の硬さよりも非常に硬いことに一因がある。特に、高硬度表面を有する感光体を用いた際には、傷に関しては、抑えられ、耐久性が増加するが、偏磨耗が発生してしまう。このような偏磨耗があると、放電生成物や劣化した部分が残存するようになり、結果として画質劣化が生じてしまう。そこで、各無機粒子の中でも比較的低硬度な無機粒子を用いることで感光体の偏磨耗、傷を改善することができる。

【0027】

また、感光体は繰り返し使用されると、クリーニングされているとはいえ、トナーを構成する成分により汚染も生じる。その点でクリーニングは単にトナー粒子を取り除くだけでなく、汚染を出来る限り抑制する働きも求められる。この点から感光体上のトナー材料からなる汚染物を研磨して取り除くことが可能な無機粒子がトナーに添加されている必要がある。

【0028】

筆者らは鋭意検討した結果、モース硬度が2～4.5の無機粒子をトナーに添加して用いることで、感光体の磨耗、傷を抑制し、汚染も抑制できることを見出

した。

【0029】

また、球状トナーを用いた場合、必然的に現像器内の搬送規制部位でパッキング性が上がり、それに伴いトナー表面だけでなくキャリアにも強い力が加わることになる。そこでキャリアの樹脂被覆層に導電材料を分散含有することにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、体積固有抵抗を大きく変化させることなく、結果として長期にわたる高画質の発現を可能とすることを見出した。

【0030】

以下本発明を詳細に説明する。

【0031】

モース硬度が2～4.5の無機粒子としては、これに限定されるわけではないが、例えば、含水珪酸アルミニウム(2～2.5)、雲母(2.8)、炭酸カルシウム(3)等が例示できる(括弧内はモース硬度である)。

【0032】

また、本発明において、負帯電制御の点で比較的有利なことから炭酸カルシウム粒子が好適に用いることができる。

【0033】

モース硬度は、モース硬度計を用いて得られる。F.Mohsにより案出されたもので、次の10種の鉱物を選定し、これで順次ひっかいて傷がつけば、その鉱物よりも硬さが低いとする。鉱物は硬度の低い順から1：滑石、2：石膏、3：方解石、4：萤石、5：りん灰石、6：正長石、7：水晶、8：黄玉、9：鋼玉、10：ダイヤモンド、である。

【0034】

上述の無機粒子の製法として、炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムの水懸濁液である石灰乳に、炭酸ガスを吹き込み製造する方法(特公昭37-519号公報、特公昭47-22944号公報、特公昭56-40118号公報)が知られている。

【0035】

また、含水珪酸アルミニウムは、原材料を水分の存在下で一定時間高温高圧状態に保持することによって得る水熱合成法が用いられる。球状の合成含水珪酸アルミニウムおよびその製造法は柴崎、渡村（1983、Clays & Clay minerals）らにより報告されており、また、シリカーアルミナの均一混合ゲルの220℃以下の温度、及び220℃を越える温度での2段階水熱処理により製造する方法（特開平6-191829号公報）が知られている。

【0036】

また、雲母は、天然としては天然白雲母、金雲母、セリサイト、黒雲母などあらゆる雲母が使用できる。合成雲母は、溶融合成法が知られており、合成フッ素四ケイ素雲母、合成金雲母等が例示できる。

【0037】

本発明で用いる炭酸カルシウムの製造方法の具体的実施態様について説明する。

【0038】

炭酸カルシウムの合成：

灰乳に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造する方法は、炭酸化の条件により2つの種類に分類することができる。通常の条件としては、1つは平均粒子径0.1μm以下のコロイド性炭酸カルシウムと言われる立方体粒子で、通常、水酸化カルシウム濃度が15%以下の石灰乳に、化合開始温度25℃以下で、炭酸ガスを水酸化カルシウム1kg当たり100%炭酸ガス換算で2.0L/m in以上の吹き込み速度で反応させ得られる。また、他方は平均粒子径0.5μm以上の軽質炭酸カルシウムと言われる紡錘形粒子で、水酸化カルシウム濃度15%以上の石灰乳に、化合開始温度25℃以上で、炭酸ガスを水酸化カルシウム1kg当たり100%炭酸ガス換算で2.0L/m in以下の吹き込み速度で反応させ所望の粒径・粒子形状として得られる。

【0039】

炭酸カルシウム粒子の平均粒径は、一次粒子径が70～300nm、好ましくは100～200μmである。70nm未満だと感光体表面の汚染物を研磨除去する効果を得られないだけでなくトナー転写性が得られず、300nmより大き

いと、転写性をえる為に過大な量をトナーに添加しなければならず、帯電特性への悪影響が避けられない。

【0040】

また流動性や帯電特性の調整の為に表面処理を施してもよい。表面処理は以下の表面処理化合物を用いる場合に限定されるわけではないが、表面処理化合物としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニート系カップリング剤、各種シリコーンオイル、脂肪酸、脂肪酸金属塩、そのエステル化物、ロジン酸等を用いた処理を例示することができる。特に好適にはシランカップリング剤、脂肪酸、ロジン酸を使用することができる。

【0041】

また、表面処理量も次のものに限定されるわけではないが、0.1～30wt%、好ましくは0.2～20wt%、より好ましくは0.2～10wt%となるようすれば良い。0.1wt%未満では表面処理効果が得られず、30wt%より多いと凝集粒子が発生してしまう。本発明では、上記範囲のものを使用することにより、硬すぎる為の偏磨耗を防止できると共に、適度な磨耗により、耐久性を向上できる。

【0042】

無機粒子としては、立方体や紡錘状や六面体など形状分布が小さい（均一な形状）ものが好ましい。均一な形状の粒子を用いることにより、トナー表面上に均一に分散し、安定したスペーサー効果を得ることができる。さらに、接触面積が大きく、均一に磨耗を行なえる為、より偏磨耗を防止できる。

【0043】

上記無機粒子の添加量は0.1～5wt%、より好ましくは0.3～2wt%である。0.1wt%未満では無機粒子を添加する効果が十分でなく、5wt%より多いとトナーとしての流動性、帯電特性への影響が大きくトナーとしての制御が困難になる。

【0044】

静電潜像現像用トナーは、結着樹脂と着色剤、離型剤とからなり、体積平均粒子径が、2～10μmのトナーを用いることができる。

【0045】

またトナーの平均形状指数S F 1が100～140のものを用いることにより高い現像、転写性、及び高画質の画像を得ることができる。

【0046】

本発明に用いられるトナーは、上記の形状指数と粒径を満足する範囲のものであれば特に製造方法により限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。

【0047】

トナーの製造は、例えば、結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等を混練、粉碎、分級する混練粉碎法、混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法、結着樹脂の重合性单量体を乳化重合させ、形成された分散液と、着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法、結着樹脂を得るための重合性单量体と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて重合する懸濁重合法、結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等の溶液を水系溶媒に懸濁させて造粒する溶解懸濁法等が使用できる。また上記方法で得られたトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。

【0048】

使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシリケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体および

共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等をあげることができ。また、軟化点90～150°C、ガラス転移点50～75°C、M_w（重量平均分子量）8000～150000を示す樹脂が特に好ましく使用できる。

【0049】

また、トナーの着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3等を代表的なものとして例示することができる。

【0050】

離型剤としては低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシャートロピュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キヤンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

【0051】

また、本発明の静電潜像現像用トナーには、必要に応じて帯電制御剤が添加されてもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を用いることができる。湿式製法でトナーを製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染の低減の点で水に溶解しにくい素材を使用するのが好ましい。本発明におけるトナーは、磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含

有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

【0052】

更に、トナーの長期保存性、流動性、現像性、転写性をより向上させる為に、本発明に使用されるトナーはそのトナー表面に本発明で使用する無機粒子以外の無機粉、樹脂粉を併用して添加してもよい。無機粉としては例えば、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、樹脂粉としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート（PMM A）、ナイロン、メラミン、ベンゾグアナミン、フッ素系等の球状粒子、そして、塩化ビニリデン、脂肪酸金属塩等の不定形粉末があげられる。表面に添加する場合それぞれの添加量は0.1～4重量%、より好ましくは0.2～3重量%の配合量になるように添加される。混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサーヤレディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【0053】

また、外添混合後に篩分プロセスを通しても一向にかまわない。

【0054】

(現像剤)

本発明に係る現像剤は、上述のトナー組成物と以下に説明するキャリアからなる。トナーとともに現像剤を構成するキャリアは、芯材上に、トナー帶電の安定制御、電気抵抗を安定に制御する為にマトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアであることが好ましい。

【0055】

マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコーン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるも

のではない。

【0056】

また、導電材料としては、金、銀、銅といった金属、また酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

導電材料の含有量は、樹脂100重量部に対し1～50重量部であることが好ましく、3～20重量部であることがより好ましい。

【0058】

キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスピーブーズ等が挙げられるが磁気ブラシ法を用い体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

【0059】

芯材の平均粒子径は、一般的には10～500 μm であり、好ましくは30～100 μm である。

【0060】

キャリアの芯材の表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を、マトリックス樹脂、導電材料及び溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法が挙げられる。

【0061】

被覆層形成用溶液中に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できる。

【0062】

また、樹脂被覆層の平均膜厚は、通常0.1～10 μm であるが、本発明にお

いては経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため0.5～ $3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0063】

上記のように形成されるキャリアの体積固有抵抗は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する $10^3 \sim 10^4\text{ V/cm}$ の範囲において、 $10^6 \sim 10^{14}\Omega\text{ cm}$ であることが好ましい。キャリアの体積固有抵抗が $10^6\Omega\text{ cm}$ 未満であると細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。また、キャリアの体積固有抵抗が $10^{14}\Omega\text{ cm}$ より大きいと黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また感光体へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすい。また静電ブラシはカーボンブラック、金属酸化物等の導電フィラーを含有させた樹脂あるいは表面に被覆した繊維状の物質が使用できるが、それに限定されるものではない。

【0064】

(画像形成方法)

本発明に係る画像形成方法は、以下に説明する画像形成装置を用いて記録材の両面に画像を形成する方法である。

【0065】

画像形成装置は、潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上にロール又はベルト等により接触熱定着する定着手段と、を有し、画像形成方法は、潜像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離工程と、転写されたトナー像を記録材上にロール又はベルト等により接触熱定着する定着工程と、を有する。

【0066】

また、上記画像形成装置は、転写分離手段と帯電手段との間に、転写後にトナ

一像保持体上に残留したトナーを除去するクリーニング手段を設けても良く、かかる場合、画像形成方法は、上記転写分離工程と帶電工程との間に、転写後にトナー像保持体上に残留したトナーを除去するクリーニング工程を有する。

【0067】

また、本発明の他の画像形成方法に用いる画像形成装置が、転写分離手段において、各色トナーを潜像保持体にそれぞれ現像し、転写ベルトあるいは転写ドラムに転写したのちに、各色トナーを一度に転写体へ転写するものであってもよい。

【0068】

さらに、本発明の他の画像形成方法に用いる画像形成装置において、上記定着手段が実質的に離型剤を供給しない定着手段であり、オイルレスであってもよい。

【0069】

前記クリーニング手段は、前記潜像保持体をブレードで摺擦することなしに静電ブラシを用い潜像保持体上の残留トナーを回収するものであってもよい。ブレードクリーニング方式の性能安定性が高いことから一般的に使用されているが、本発明のトナーを用いることにより、静電ブラシを用い潜像保持体上の残留トナーを回収することが可能となり、潜像保持体の摩耗Lifeを大きく伸ばすことが可能となった。

【0070】

静電ブラシとしては、例えば、潜像保持体表面の周囲に設けられ回転駆動される軸部材と、その軸部材の周囲に配設されるブラシ纖維部材とを備えるクリーニングブラシである。纖維部材の抵抗値は絶縁性でも導電性でもよい。纖維部材が導電性の場合は必要に応じて電圧を印加してもよい。また、その材料としては具体的に、ポリプロピレン、ナイロン、レーヨン、ポリエステル等があげられる。

このような毛部材の太さ、長さ等は基本的に周知のクリーニング装置のものと同様に適宜選択することができるが、そのブラシ纖維部材の太さは15～19 [デニール]、長さは6～12 [mm]、密度は1～3 [1000本/cm²] が好ましい。

【0071】

上記潜像担持体は特に制限なく公知の感光体を用いることができるが、感度、安定性の面から、電荷発生層と電荷輸送層を分離した、いわゆる機能分離型と呼ばれる構造の有機感光体が好ましく用いることができる。また、感光体表面層が電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂でなる感光体が用いられる。この感光体表面層は熱的、機械的強度に優れ比較的耐磨耗性があり、本発明のトナーと組み合わせることで現像、クリーニングを長期に渡り安定に維持することができる。

【0072】

また、本発明の他の画像形成方法は、電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂が、次のG及びFを有するものである。

G：無機ガラス質ネットワークサブグループ

F：電荷輸送性サブユニット

【0073】

更に、本発明の他の画像形成方法は、電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂が、次のDを有するものである。

D：可とう性有機サブユニット

【0074】

＜本発明に用いる感光体＞

図1ないし図5は、本発明の電子写真用感光体の断面を示す模式図である。感光層が積層構造のものを図1～図3に示し、単層構造のものを図4、図5に示している。図1においては導電性支持体4上に下引き層1が設けられ、その上に電荷発生層2、電荷輸送層3が設けられている、図2においては、さらに、表面に保護層5が設けられている。また、図3においては、導電性支持体4上に下引き層1が設けられ、その上に電荷輸送層3、電荷発生層2が設けられ、さらに、表面に保護層5が設けられている。図1～図3において、下引き層は設けても設けなくてもよい。図4においては、導電性支持体4上に下引き層1が設けられ、その上に電荷発生／電荷輸送層6が設けられている、さらに、図5においては、さらに、表面に保護層5が設けられている。

【0075】

導電性支持体

導電性支持体としては、アルミニウムがドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。

【0076】

感光ドラムがレーザープリンターに使用される場合には、レーザー光を照射する際に生じる干渉縞を防止するために、支持体表面は、中心線平均粗さRaで0.04μm～0.5μmに粗面化することが好ましい。粗面化の方法としては、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う湿式ホーニング、あるいは、回転する砥石に支持体を圧接し、連続的に研削加工を行うセンタレス研削が好ましい。Raが0.04μmより小さいと、鏡面に近くなるので干渉防止効果が得られなくなり、Raが0.5μmより大きいと、本発明による被膜を形成しても画質が粗くなつて不適である。非干渉光を光源に用いる場合には、干渉縞防止の粗面化は特に必要なく、基材の表面の凹凸による欠陥の発生が防げるため、より長寿命化に適する。

【0077】

下引き層

また、所望により基材と感光層の間に中間層（下引き層）を形成することもできる。用いられる材料としては、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムカップリング剤などの有機ジルコニウム化合物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカップリング剤などの有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤などの有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化合物、マンガンアルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物、などの有機金属化合物、とくに有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、有機アルミニウム化合物は残留電位が低く良好な電子写真

特性を示すため、好適なものとして挙げられる。また、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-2-メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレайдプロピルトリエトキシシラン、 β -3,4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤を含有させて使用することもできる。さらに、従来より下引き層に用いられるポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド、ポリイミド、カゼイン、ゼラチン、ポリエチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリビニルピロイドン、ポリビニルピリジン、ポリウレタン、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸等の公知の結着樹脂を用いることもできる。これらの混合割合は、必要に応じて適宜設定することができる。

【0078】

また、下引き層中には電子輸送性顔料を混合／分散して使用することもできる。電子輸送性顔料としては、特開昭47-30330号公報に記載のペリレン顔料、ビスベンズイミダゾールペリレン顔料、多環キノン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料、また、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ハロゲン原子等の電子吸引性の置換基を有するビスマス顔料やフタロシアニン顔料等の有機顔料、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機顔料が挙げられる。これらの顔料の中ではペリレン顔料、ビスベンズイミダゾールペリレン顔料と多環キノン顔料が、電子移動性が高いので好ましく使用される。電子輸送性顔料は多すぎると下引き層の強度が低下し、塗膜欠陥を生じるため95wt%以下、好ましくは90wt%以下で使用される。混合／分散方法は、ボールミル、ロールミル、サンドミル、アトライター、超音波等をもちいる常法が適用される。混合／分散は有機溶剤中で行われるが、有機溶剤としては、有機金属化合物や樹脂を溶解し、また、電

予輸送性顔料を混合／分散したときにゲル化や凝集を起こさないものであれば如何なるものでも使用できる。例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。下引き層の厚みは一般的には、0.1～20μm、好ましくは0.2～10μmが適当である。また、下引き層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法が挙げられる。塗布したもの乾燥させて下引き層を得るが、通常、乾燥は溶剤を蒸発させ、製膜可能な温度で行われる。特に、酸性溶液処理、ベーマイト処理を行った基材は、基材の欠陥隠蔽力が不十分となり易いため、中間層を形成することが好ましい。

【0079】

表面層

次いで、表面層について説明する。表面層には、電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂を有する。架橋構造を有するシロキサン系樹脂は、透明性、耐絶縁破壊性、光安定性等の点で特に好ましいものである。以下、本発明に用いられる、架橋構造を有するシロキサン系樹脂について説明する。

【0080】

架橋構造を有するシロキサン系樹脂は、シロキサン、ジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、その他必要な成分等を3次元的に架橋した樹脂であるが、本発明においては、下記G及びFを含む架橋構造を有するシロキサン系樹脂（以下「化合物（I）」ということがある）が前記の特徴に加え、耐摩耗性、電荷輸送性等の点で特に優れており、好ましい。

G：無機ガラス質ネットワークサブグループ

F：電荷輸送性サブユニット

【0081】

また、GとFの間に次のDを介在させ、GとFとを連結させることもできる。

D：可とう性有機サブユニット

【0082】

上記Gの内、特に好ましいものは反応性を有するSi基であり、互いに架橋反応を起こして3次元的な Si-O-Si結合、すなわち無機ガラス質ネットワークを形成するためのものである。具体的には、Gは -Si-(R₁)(3-a)Q_aで示される加水分解性基を有する置換けい素基が挙げられる（ここで、R₁は水素、アルキル基、置換あるいは未置換のアリール基を表し、Qは加水分解性基を表す。aは1～3の整数を表す）。bは1～4の整数を表す。

【0083】

Dは、電荷輸送性を付与するためのFを、3次元的な無機ガラス質ネットワークGに結びつけるためのものである。また、堅さの反面もろさも有する無機ガラス質ネットワークに適度な可とう性を付与し、膜としての強度を向上させるという働きもある。具体的には、nを1から15の整数とした場合の-C_nH_{2n}-、C_nH(2n-2)-、-C_nH(2n-4)-で表わされる2価の炭化水素基、及び-COO-、-S-、-O-、-CH₂-C₆H₄-、-N=CH-、-(C₆H₄)-(C₆H₄)-、およびこれらの組み合わせや置換基を導入したものなどが挙げられる。

【0084】

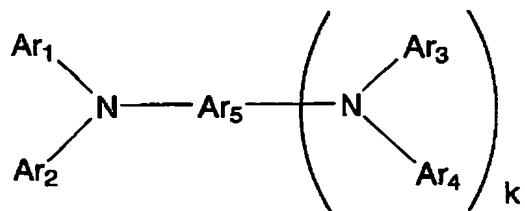
上記Fは、光キャリア輸送特性を有する構造として、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物や、およびキノン系化合物、フルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物などが挙げられる。

また、Fが一般式(II)で表わされる化合物は、特に優れた正孔輸送性と機械的特性を示す。一般式(II)におけるA_{r1}～A_{r4}はそれぞれ独立に置換または未置換のアリール基を表し、具体的には、下記構造群1に挙げられるものが好ましい。

【0085】

【化1】

一般式 (II)



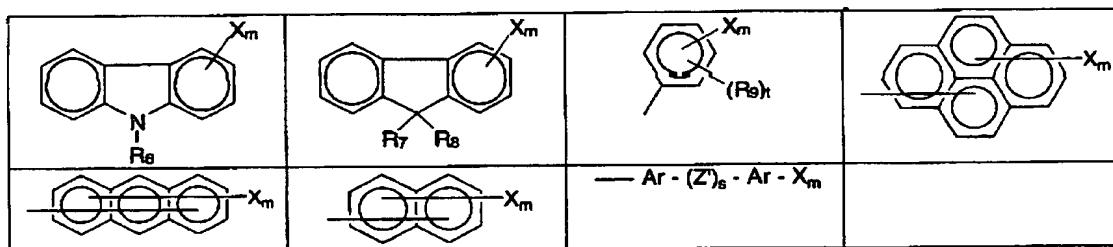
【0086】

一般式 (II) 中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は、それぞれ独立に置換又は未置換のアリール基を表し、 Ar_5 は、置換若しくは未置換のアリール基又はアリーレン基を表す。但し、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ のうち 1 ~ 4 個は、前記-D-G で表される結合基と結合可能な結合手を有する。k は 0 または 1 を表す。

【0087】

【化2】

構造群1



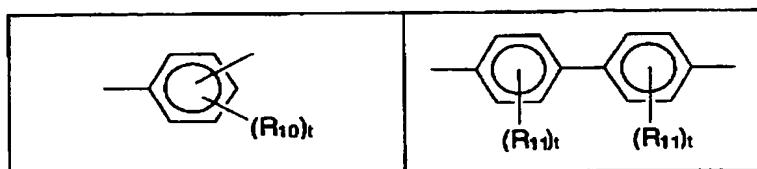
【0088】

上記中、 Ar は下記構造群2に挙げられるものが好ましい。

【0089】

【化3】

構造群2



【0090】

また、前記Z'は下記構造群3に挙げられるものが好ましい。

【0091】

【化4】

構造群3

$-(CH_2)_q-$	$-(CH_2CH_2O)_r-$		

【0092】

ここで、R₆は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7～10のアラルキル基を表す。R₇～R₁₃は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、もしくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されたフェニル基、または未置換のフェニル基、炭素数7～10のアラルキル基、ハロゲンを表す。m及びsはそれぞれ独立に0または1を表し、q及びrはそれぞれ独立に1～10の整数、t、t'はそれぞれ独立に1～3の整数を表す。ここで、Xは化合物(I)の定義で既に示した-D-Aと同様である。

【0093】

また、前記Wは下記に構造群4に挙げられるものが好ましい。

【0094】

【化5】

構造群4

$-CH_2-$	$-C(CH_3)_2-$	$-O-$	$-S-$	$-C(CF_3)_2-$
$-Si(CH_3)_2-$				

【0095】

ここで、 s' は0～3の整数を表す。

【0096】

一般式 (II) における A_{r5} の具体的構造としては、 $k = 0$ の時は、上記 $A_{r1} \sim A_{r4}$ の $m = 1$ の構造が、 $k = 1$ の時は、上記 $A_{r1} \sim A_{r4}$ の $m = 0$ の構造が挙げられる。化合物 (II) の具体例を表1～55に示すが、これらに限定されるものではない。

【0097】

【表1】

化合物 K	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
1 0						
2 0						
3 0						
4 0						
5 0						

【0098】

【表2】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
6	0	<chem>Cc1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	—	—	<chem>c1ccc(cc1)X</chem>	<chem>-O(CH2)3Si(OMe)3</chem>
7	0	<chem>Cc1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	—	—	<chem>c1ccc(cc1)X</chem>	<chem>-O(CH2)3Si(OEt)2</chem>
8	0	<chem>Cc1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	—	—	<chem>c1ccc(cc1)X</chem>	<chem>-O(CH2)3Si(OMe)3</chem>
9	0	<chem>Cc1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	—	—	<chem>c1ccc(cc1)X</chem>	<chem>-CH2O(CH2)3-</chem> <chem>-Si(OMe)3</chem>
10	0	<chem>Cc1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C(C)c2ccccc2</chem>	—	—	<chem>c1ccc(cc1)X</chem>	<chem>-(CH2)3O(CH2)3-</chem> <chem>-Si(OMe)3</chem>

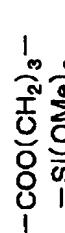
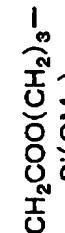
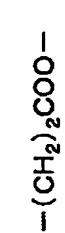
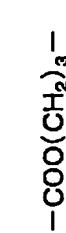
【0099】

【表3】

化合物	K	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
11	0	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	—	—	—	—COO(CH ₂) ₃ —Si(OMe) ₃
12	0	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	—	—	—	—CH ₂ COO(CH ₂) ₃ —Si(OMe) ₃
13	0	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	—	—	—	—(CH ₂) ₂ COO— —(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃
14	0	CH ₃ — C ₆ H ₄ — CH ₃	—	—	—	—	—COO(CH ₂) ₃ —Si(OMe) ₃
15	0	—	—	—	—	—	—CH ₂ COO(CH ₂) ₃ —Si(OMe) ₃

[0 1 0 0]

【表4】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
16	0						
17	0						
18	0						
19	0						
20	0						

【0101】

【表5】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
21	0			—	—		$-COOCH_2C_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$
22	0			—	—		$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
23	0				—		$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
24	0					—	$-CH_2COOCH_2-$ $-C_6H_4Si(OMe)_3$
25	0					—	$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$

【0102】

【表6】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
26	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
27	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-C_6H_4CH_2-$ $-Si(OMe)_3$
28	0						$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
29	0						$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
30	0						$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$

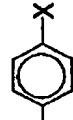
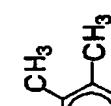
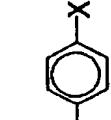
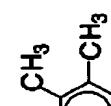
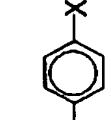
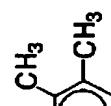
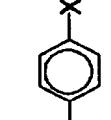
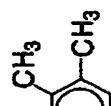
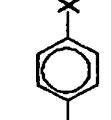
【0103】

【表7】

化合物 k	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
31			—	—		$-(CH_2)_3COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
32			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
33			—	—		$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
34			—	—		$-COOCH_2-$ $-C_6H_4Si(OMe)_3$
35			—	—		$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$

【0104】

【表8】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
36	0			—	—		$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
37	0			—	—		$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
38	0			—	—		$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
39	0			—	—		$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
40	0			—	—		$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$

[0 1 0 5]

【表9】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
41	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
42	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
43	0			—	—		$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
44	0			—	—		$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
45	0			—	—		$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$

【0106】

【表10】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
46	0			—	—		$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
47	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
48	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
49	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$
50	0			—	—		$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0107】

【表 11】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
51	0				—		
52	0			—	—		
53	0			—	—		
54	0			—	—		
55	0			—	—		

【0108】

【表 12】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$
56	0	<chem>Cc1ccc(C)c(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>X</chem>	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$
57	0	<chem>Cc1ccc(C)c(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>X</chem>	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$
58	0	<chem>Cc1ccc(C)c(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>Cc1ccc(cc1)OCC</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>X</chem>	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$
59	0	<chem>Cc1ccc(C)c(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>Cc1ccc(cc1)OCC</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>X</chem>	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$
60	0	<chem>Cc1ccc(C)c(C)c1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>Cc1ccc(cc1)OCC</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C</chem>	<chem>X</chem>	$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$

【0109】

【表 1 3】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
61	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OMe})_3$
62	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_4-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
63	0				—		$-(\text{CH}_2)_4-$ $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$
64	0				—		$-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OEt})_3$
65	0				—		$-(\text{CH}_2)_6\text{SiMe}(\text{OEt})_2$

[0 1 1 0]

【表14】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
66	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OMe})_3$
67	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
68	0			—	—		$-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_6-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
69	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
70	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0111】

【表15】

化合物	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
71	<chem>CH3c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>CC(=N)N(CC)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	$-\text{Si}(\text{OMe})_3-$
72	<chem>CH3c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
73	<chem>CH3c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
74	<chem>CH3c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
75	<chem>CH3c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(OCH3)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0112】

【表 16】

化合物	κ	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
76	1						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$
77	1						$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
78	1						$-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
79	1						$-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OMe})_3$
80	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0113】

【表 17】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
81	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
82	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
83	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
84	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_3$
85	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	<chem>CC(c1ccccc1)OCC1=CC=C(C=C1)C</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_3$

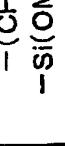
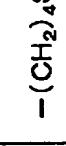
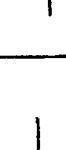
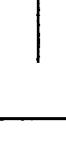
【0114】

【表 18】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
86	1	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
87	1	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
88				<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
89	0			<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	$-(CH_2)_2Si(OEt)_3$
90	0			<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	<chem>CC(=O)c1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	$-(CH_2)_3Si(OEt)_3$

【0115】

【表 1 9】

化合物	k	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
91	0			—	—		$-(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_2Me$
92	0			—	—		$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
93	0			—	—		$-(CH_2)_{12}Si(OMe)_3$
94	0			—	—		$-(CH_2)_4Si(OEt)_3$
95	0			—	—		$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$

【0116】

【表20】

化合物 K	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
96	CH_3 		$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	—	—	
97	CH_3 		$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$	—	—	
98	—	—	$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$	—	—	
99	—	—	$-CH=CHSi(OEt)_3$	—	—	
100	—	—	$-CH=CHCH_2-$ $-Si(OMe)_2Me$	—	—	

【0117】

【表21】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
101	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_3$
102	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_2(OMe)$
103	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OEt)_3$
104	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_3$
105	0			—	—		$-CH=CH(CH_2)_2-Si(OMe)_3$

【0118】

【表22】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
106	0				$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$		
107	0				$-(CH_2)_2Si(OMe)_3$		
108	0				$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$		
109	0				$-CH=N(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$		
110	0				$-CH=N(CH_2)_3-$ $-Si(OEt)_3$		

【0119】

【表23】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
111	0			—	—		$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{M}$
112	0			—	—		$-\text{CH}=\text{NCH}_2\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
113	0			—	—		$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
114	0				—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
115	0						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0120】

【表24】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
116	0						
117	0						
118	0						
119	0						
120	0						

【0121】

【表 25】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
121	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
122	0			—	—		$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
123	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
124	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
125	0			—	—		$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$

【0122】

【表 26】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
126	0						
127	0						
128	0						
129	0						
130	0						

【0 1 2 3】

【表27】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
131	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
132	0						$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
133	0						$-COOCH_2C_6H_4H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
134	0						$-CH_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
135	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$

【0124】

【表 28】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
136	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
137	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3Si(OMe)_3$
138	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4Si(OMe)_3$
139	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-CH_2C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
140	0						$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$

【0125】

【表29】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
141	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
142	0			—	—		$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
143	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OEt})_3$
144	1						$-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$
145	1						$-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0126】

【表30】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X	X
146	1						$-(CH_2)_4-$ $-SiMe_2(OMe)_2$	$-(CH_2)_4-$ $-SiMe_2(OMe)_2$
147	1						$-(CH_2)_4-$ $-Si(OEt)_3$	$-(CH_2)_4-$ $-Si(OEt)_3$
148	1						$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$
149	1						$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$	$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
150	1							

【0127】

【表31】

化合物	κ	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
151	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-(CH_2)_3Si(OMe)_2Me$
152	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
153	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-CH=CHSi(OEt)_3$
154	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-CH=CHCH_2-$ $-Si(OMe)_2Me$
155	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$

【0128】

【表32】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
156	1	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — CH3	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-SiMe_2(OMe)_2$				
157	1	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OEt)_3$				
158	1	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — CH3	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
159	1	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — CH3	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	<chem>CH3</chem> — — C6H4— — X	$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
160	0						

【0129】

【表33】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
161	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
162	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
163	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
164	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OEt})_3$
165	1	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>-c1ccc(X)cc1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	<chem>CH3-c1ccc(C)c1</chem>	$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0130】

【表34】

化合物	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
166	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>X</chem> —C ₆ H ₄ —X	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	$-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
167	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>X</chem> —C ₆ H ₄ —X	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	$-\text{CH}=\text{NCH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{M}$
168	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>X</chem> —C ₆ H ₄ —X	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OM})_3$
169	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>X</chem> —C ₆ H ₄ —X	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$
170	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>X</chem> —C ₆ H ₄ —X	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	<chem>CH3</chem> —C ₆ H ₄ —CH ₃	$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0131】

【表35】

化合物	κ	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
171	1	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>H3C[Si](OMe)3</chem>	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
172	1	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>H3C[Si](OMe)3</chem>	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
173	1	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>H3C[Si](OMe)3</chem>	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
174	1	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>H3C[Si](OMe)3</chem>	$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
175	1	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>Cc1ccccc1</chem>	<chem>H3C[Si](OMe)3</chem>	$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0132】

【表36】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
176	1	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>-CH3</chem>	<chem>-X</chem>	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>H3C-C6H4-CH3</chem>	$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
177	1	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>-X</chem>	<chem>-X</chem>	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>H3C-C6H4-CH3</chem>	$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
178	1	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>-X</chem>	<chem>-X</chem>	<chem>CH3-C6H4-CH3</chem>	<chem>H3C-C6H4-CH3</chem>	$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
179	1				<chem>-X</chem>	<chem>H3C-C6H4-CH3</chem>	$-\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
180	1				<chem>-X</chem>	<chem>H3C-C6H4-CH3</chem>	$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0133】

【表37】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
181	1						$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$
182	1						$-\text{CH}_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
183	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
184	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
185	1						$-\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0134】

【表38】

化合物	κ	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
186	1						$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
187	1						$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
188	1						$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
189	1						$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
190	1						$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$

【0135】

【表39】

化合物	κ	A_{r^1}	A_{r^2}	A_{r^3}	A_{r^4}	A_{r^5}	X
191	1						$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
192	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$
193	1						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
194	0						$-(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
195	0						$-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0136】

【表40】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
196	0			—	—		$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
197	0			—	—		$-(CH_2)_4Si(OMe)_2Me$
198	0				—		$-(CH_2)_4SiMe_2(OMe)$
199	0				—		$-(CH_2)_4Si(OEt)_3$
200	0						$-(CH_2)_{12}Si(OMe)_3$

【0137】

【表41】

化合物	k	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	Ar ⁴	Ar ⁵	X
201	0			—	—		$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$
202	0			—	—		$-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
203	0				—		$-(CH_2)_4Si(OMe)_3$
204	0						$-CH=CHSi(OMe)_3$
205	0						$-CH=CHCH_2-$ $-Si(OMe)_2Me$

【0138】

【表42】

化合物 k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
206						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$
207						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}_2(\text{OMe})_2$
208						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}_2(\text{OEt})_2$
209						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}-\text{Si}(\text{OEt})_3$
210						$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}-\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0139】

【表43】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
211	0			—	—		$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
212	0			—	—		$-CH=CHC_6H_4-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
213	0				—		$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$
214	0						$-CH=N(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$
215	0						$-CH=N(CH_2)_3-$ $-Si(OEt)_3$

【0140】

【表 4-4】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
216	0						$-CH=NCH_2^-$ $-Si(OMe)_2Me$
217	0						$-CH=NC_6H_4^-$ $-(CH_2)_2Si(OMe)_3$
218	0						$-CH=N(CH_2)_2^-$ $-Si(OMe)_3$
219	0						$-O(CH_2)_3Si(OMe)_3$
220	0						$-O(CH_2)_3^-$ $-Si(OMe)_2Me$

【0141】

【表45】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
221	0						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$
222	0						$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
223	0						$-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$
224	1						$-(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OMe})_3$
225	1						$-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

【0142】

【表46】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$	$-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
226	1											
227	1											
228	1											
229	1											
230	1											

【0143】

【表47】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	X	Ar^5
231	1					$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	
232	1					$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	
233	1					$-CH=CH(CH_2)_2-$ $-Si(OMe)_3$	
234	1					$-CH=CHC_6H_4-$ $-Si(OMe)_3$	
235	1					$-CH=N(CH_2)_3-$ $-Si(OMe)_3$	

【0144】

【表48】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
236	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
237	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
238							$-\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{Si}(\text{OMe})_3$
239	1						$-\text{CH}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)-$ $-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
240	1						$-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$

【0145】

【表49】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
241	1						$-O(CH_2)_3Si(OEt)_3$
242	1						$-CH_2O(CH_2)_3Si(OMe)_3$
243	1						$-CH_2O(CH_2)_3Si(OEt)_3$
244	1						$-(CH_2)_3O(CH_2)_3Si(OMe)_3$
245	0						$-COO(CH_2)_3Si(O-i-Pr)_3$

【0146】

【表 50】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
246	0			—			$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
247	0			—			$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
248	0						$-CH_2COOCH_2-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
249	0						$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
250	0			—	—	—	$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$

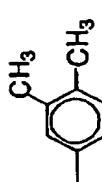
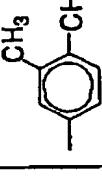
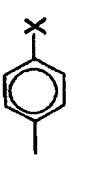
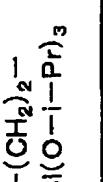
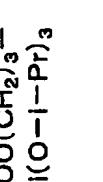
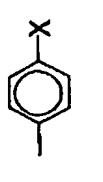
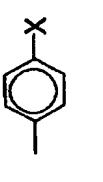
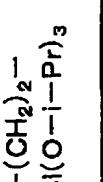
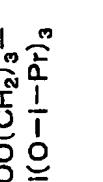
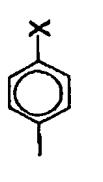
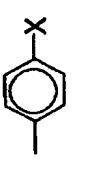
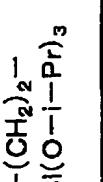
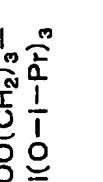
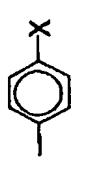
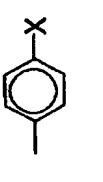
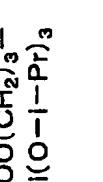
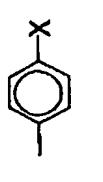
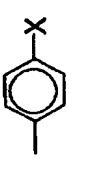
【0147】

【表 5 1】

化合物	k	A_r^1	A_r^2	A_r^3	A_r^4	A_r^5	X
251	1	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>-c1ccccc1</chem>	<chem>-X-</chem>	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>H3C-c1ccccc1</chem>	$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
252	1	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>-c1ccccc1</chem>	<chem>-X-</chem>	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>H3C-c1ccccc1</chem>	$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
253	1	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>-c1ccccc1</chem>	<chem>-X-</chem>	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>H3C-c1ccccc1</chem>	$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
254	1	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>-c1ccccc1</chem>	<chem>-X-</chem>	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>H3C-c1ccccc1</chem>	$-CH_2COOCH_2-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
255	1	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>-c1ccccc1</chem>	<chem>-X-</chem>	<chem>CH3-c1ccccc1</chem>	<chem>H3C-c1ccccc1</chem>	$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$

【0148】

【表52】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
256	1						$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
257	0						$-COO(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
258	0						$-COOCH_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
259	0						$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
260	0						$-CH_2COO(CH_2)_3-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$

【0149】

【表53】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
261	0			—	—		$-(CH_2)_2COO-$ $-(CH_2)_3-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
262	0			—	—		$-(CH_2)_2COOCH_2-$ $-C_6H_4(CH_2)_2-$ $-Si(O-i-Pr)_3$
263	1						$-(CH_2)_3COO-$ $-SiMe(O-i-Pr)_2$
264	1						$-(CH_2)_2C_6H_4-$ $-(CH_2)_2-$ $-SiMe(O-i-Pr)_2$
265	1						$-(CH_2)_3COO(CH_2)_3-$ $-SiMe(O-i-Pr)_2$

【0150】

【表54】

化合物	κ	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
266	1						
267	1						
268	1						
269	0						
270	0						

【0151】

【表 55】

化合物	k	Ar^1	Ar^2	Ar^3	Ar^4	Ar^5	X
271	0						$-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{i-Pr})_2$
272	0						$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{i-Pr})_2$
273	0						$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ $-(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{i-Pr})_2$
274	0						$-(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2-$ $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2-$ $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{i-Pr})_2$

【0152】

化合物（I）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。表

面層形成に際しては、硬化膜の機械的強度をさらに向上させる目的で、化合物（I）と結合可能な基を有する化合物の少なくとも1種を添加することが好ましい。

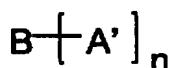
【0153】

化合物（I）と結合可能な基とは、化合物（I）を加水分解した際に生じるシラノール基と結合可能な基を意味し、具体的には、 $-S_i(R_1)(3-a)Q_a$ で示される基、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲンなどを意味する。これらのうち、 $-S_i(R_1)(3-a)Q_a$ で示される加水分解性基、エポキシ基、イソシアネート基を有する化合物が、より強い機械的強度を有するため好ましい。さらに、化合物（I）と結合可能な基を有する化合物としては、これらの基を分子内に2つ以上持つものが、硬化膜の架橋構造を3次元的にし、膜により強い機械的強度を与えるため好ましい。これらのうち、最も好ましい化合物例として一般式（III）で示される化合物が挙げられる。

【0154】

【化6】

一般式（III）



【0155】

一般式（III）中、 A' は $-S_i(R_1)(3-a)Q_a$ で表される加水分解性基を有する置換けい素基、Bは枝分かれを含んでも良いn価の炭化水素基、n価のフェニル基、 $-NH-$ 、 $-O-S_i-$ から選ばれる基の少なくとも1つ、あるいはこれらの組み合わせから構成される。aは1～3の整数、nは2以上の整数を表す。

【0156】

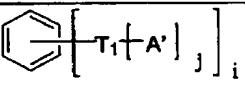
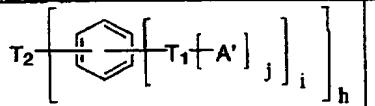
一般式（III）で示される化合物は、 $-S_i(R_1)(3-a)Q_a$ で表される加水分解性基を有する置換けい素基 A' を2個以上有している化合物である。 A' に含まれる S_i 基の部分が、化合物（I）あるいは化合物（III）自身と反応し、 S_i-O-S_i 結合となって3次元的な架橋硬化膜を形成していく。化合物（I）

も同様の S i 基を有しているので、それのみで硬化膜を形成することも可能であるが、化合物 (III) は 2 個以上の A' を有しているので硬化膜の架橋構造が 3 次元的になり、より強い機械的強度を有するようになると考えられる。また、化合物 (I) における D 部分と同様、架橋硬化膜に適度な可とう性を与える役割もある。化合物 (III) としては、下記構造群 5 に示されるものがより好ましい。

【0157】

【化7】

構造群 5

$T_1 - [A']_j$	$HN - [T_1 - A']_2$	$T_2 - [N - T_1 - A']_j$
		

【0158】

上記式中、 T_1 、 T_2 はそれぞれ独立に枝分かれしていてもよい 2 倍あるいは 3 倍の炭化水素基、 A' は前記した置換基を表わす。 h 、 i 、 j は 1 ~ 3 の整数であり、かつ、分子内の A' の数が 2 以上となるように選ばれる。

【0159】

これらの式で表わされる一般式 (III) の化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるわけではない。

【0160】

【化8】

III-1		III-2	
III-3		III-4	
III-5		III-6	
III-7		III-8	
III-9		III-10	
III-11		III-12	
III-13		III-14	
III-15			

【0161】

化合物(I)は単独で使用してもよいし、膜の成膜性、可とう性を調整するなどの目的から、一般式(III)で示される化合物や、他のカップリング剤、フッ素化合物などを混合して用いてもよい。このような化合物として、各種シランカップリング剤、および市販のシリコーン系ハードコート剤を用いることができる。

【0162】

前記シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、等を用いることができる。市販のシリコーン系ハードコート剤としては、KP-85、X-40-9740、X-40-2239(以上、信越シリコーン社製)、

およびAY42-440、AY42-441、AY49-208（以上、東レダウコーニング社製）、などを用いることができる。また、撥水性などの付与のために、（トリデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）トリエトキシシラン、（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）トリメトキシシラン、3-（ヘプタフルオロイソプロポキシ）プロピルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロアルキルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクチルトリエトキシシラン、などの含フッ素化合物を加えてもよい。

【0163】

シランカップリング剤は任意の量で使用できるが、含フッ素化合物の量は、フッ素を含まない化合物に対して25wt%以下とすることが望ましい。これを越えると、架橋膜の成膜性に問題が生じる場合がある。

【0164】

また、表面保護層として架橋膜を形成する場合は、有機金属化合物、あるいは硬化型マトリックスを添加することが好ましい。

【0165】

有機金属化合物としては、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムカップリング剤などの有機ジルコニウム化合物；チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカップリング剤などの有機チタン化合物；アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカップリング剤などの有機アルミニウム化合物；のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、インジウムアルコキシド化合物、インジウムキレート化合物、マンガンアルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物、などの有機金属化合物、特に有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、有機アルミニウム化合物が残留電位が低く良好な電子写真特性を示すため、好ましいものとして挙げられる。

【0166】

硬化型マトリックスとしては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-2-メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 β -3, 4-エポキシクロヘキシルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤などを用いることができる。

【0167】

これらのコーティング液の調整は、無溶媒で行うか、必要に応じてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等が使用できるが、好ましくは沸点が100°C以下のものであり、任意に混合しての使用もできる。溶剂量は任意に設定できるが、少なすぎると化合物（I）が析出しやすくなるため、化合物（I）1質量部に対し0.5～3.0質量部、好ましくは1～2.0質量部で使用される。

【0168】

コーティング液調製においては、化合物（I）と、必要に応じてその他の化合物と、を固体触媒に接触させて反応させるが、反応温度および時間は原料の種類によっても異なり、通常は0～100°Cで行われ、0～70°Cで行うことがより好ましく、10～35°Cの温度で行うことが特に好ましい。反応時間に特に制限はないが、反応時間が長くなるとゲル化を生じ易くなるため、10分から100時間の範囲で行うことが好ましい。

【0169】

化合物（I）と結合可能な基を有するポリマーを添加する場合、固体触媒と上記ポリマーとが同時に存在すると著しくゲル化を促進し、コーティングが困難となる場合があるため、固体触媒を除去した後に添加することが好ましい。このような固体触媒は、触媒成分が化合物（I）溶液、他の化合物、溶媒等のいず

れにも不溶であるものであれば、特に限定されない。系に不溶な固体触媒としては、以下のような触媒を用い、あらかじめ加水分解することができる。

【0170】

- ・陽イオン交換樹脂：アンバーライト15、アンバーライト200C、アンバーリスト15（以上、ローム・アンド・ハース社製）；ダウエックスMWC-1-H、ダウエックス88、ダウエックスHCR-W2（以上、ダウ・ケミカル社製）；レバチットSPC-108、レバチットSPC-118（以上、バイエル社製）；ダイヤイオンRCP-150H（三菱化成社製）；スミカイオンKC-470、デュオライトC26-C、デュオライトC-433、デュオライト-464（以上、住友化学工業社製）；ナフィオン-H（デュポン社製）など。
- ・陰イオン交換樹脂：アンバーライトIRA-400、アンバーライトIRA-45（以上、ローム・アンド・ハース社製）など。

プロトン酸基を含有する基が表面に結合されている無機固体： $Zr(O_3PC_2CH_2SO_3H)_2$ 、 $Th(O_3PC_2CH_2COOH)_2$ など。

- ・プロトン酸基を含有するポリオルガノシロキサン：スルホン酸基を有するポリオルガノシロキサンなど。
- ・ヘテロポリ酸：コバルトタングステン酸、リンモリブデン酸など。
- ・イソポリ酸：ニオブ酸、タンタル酸、モリブデン酸など。
- ・単元系金属酸化物：シリカゲル、アルミナ、クロミア、ジルコニア、CaO、MgOなど。
- ・複合系金属酸化物：シリカーアルミナ、シリカーマグネシア、シリカージルコニア、ゼオライト類など。
- ・粘土鉱物：酸性白土、活性白土、モンモリロナイト、カオリナイトなど。
- ・金属硫酸塩： $LiSO_4$ 、 $MgSO_4$ など。
- ・金属リン酸塩：リン酸ジルコニア、リン酸ランタンなど。
- ・金属硝酸塩： $LiNO_3$ 、 $Mn(NO_3)_2$ など。
- ・アミノ基を含有する基が表面に結合されている無機固体：シリカゲル上にアミノプロピルトリエトキシシランを反応させて得られた固体など。
- ・アミノ基を含有するポリオルガノシロキサン：アミノ変性シリコーン樹脂など

。

【0171】

これらの触媒のうち、少なくとも1種を用いて加水分解縮合反応を行わせる。これらの触媒は、固定床中に設置し反応を流通式で行うこともできるし、バッチ式で行うこともできる。触媒の使用量は、特に限定されないが、加水分解性けい素置換基を含有する材料の合計量に対して0.1～20wt%が好ましい。

【0172】

加水分解縮合させる際の水の添加量は、特に限定されないが、生成物の保存安定性やさらに重合に供する際のゲル化抑制に影響するため、好ましくは、化合物(I)の加水分解性基をすべて加水分解するに必要な理論量に対して30～500%、さらに50～300%の範囲の割合で使用することが好ましい。水の量が500%よりも多い場合、生成物の保存安定性が悪くなったり、析出しやすくなる。一方、水の量が30%より少ない場合、未反応物が増大してコーティング液塗布時、硬化時に相分離を起こしたり、塗膜の強度低下を起こしやすい。

【0173】

さらに、硬化触媒としては、塩酸、酢酸、リン酸、硫酸などのプロトン酸；アンモニア、トリエチルアミン等の塩基；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、オクエ酸第一錫等の有機錫化合物；テトラ-n-ブチルチタネット、テトライソプロピルチタネット等の有機チタン化合物；アルミニウムトリブトキシド、アルミニウムトリアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物；有機カルボン酸の鉄塩、マンガン塩、コバルト塩、亜鉛塩、ジルコニウム塩等が挙げられるが、保存安定性の点で金属化合物が好ましく、さらに、金属のアセチルアセトナート、あるいは、アセチルアセテートが好ましい。

硬化触媒の使用量は任意に設定できるが、保存安定性、特性、強度などの点で加水分解性けい素置換基を含有する材料の合計量に対して0.1～20wt%が好ましく、0.3～10wt%がより好ましい。

【0174】

硬化温度は、任意に設定できるが、所望の強度を得るために60℃以上、より好ましくは80℃以上に設定される。硬化時間は、必要に応じて任意に設定で

きるが、10分～5時間が好ましい。また、硬化反応を行ったのち、高湿度状態に保ち、特性の安定化を図ることも有効である。さらに、用途によっては、ヘキサメチルジシラザンや、トリメチルクロロシランなどを用いて表面処理を行い、疎水化することもできる。

【0175】

感光体の表面架橋硬化膜には、帶電器で発生するオゾン等の酸化性ガスによる劣化を防止する目的で、酸化防止剤を添加することが好ましい。感光体表面の機械的強度を高め、感光体を長寿命化すると、感光体が酸化性ガスに長時間接触することになるため、従来より強い酸化耐性が要求される。

【0176】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系あるいはヒンダードアミン系が望ましく、有機イオウ系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、ジチオカルバミン酸塩系酸化防止剤、チオウレア系酸化防止剤、ベンズイミダゾール系酸化防止剤、などの公知の酸化防止剤を用いてもよい。酸化防止剤の添加量としては、硬化膜全体に対して15wt%以下が望ましく、10wt%以下がさらに望ましい。

【0177】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマイド)、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-t-アミルヒドロキノン、2-t-ブチル-6-(3-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、などが挙げられる。

【0178】

電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂は、優れた機械強度を有する上に光電特性も十分であるため、これをそのまま積層型感光体の電荷輸送層として用いることもできる。

【0179】

塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。ただし、1回の塗布により必要な膜厚が得られない場合、複数回重ね塗布することにより必要な膜厚を得ることができる。複数回の重ね塗布を行なう場合、加熱処理は塗布の度に行なっても良いし、複数回重ね塗布した後でも良い。

【0180】

表面層の架橋の度合いは、表面層の硬さにより知ることができるが、この硬さは、感光体の硬度として求めることができる。感光体の硬度は、ダイナミック硬さで、 $15 \sim 35 \text{ mN}/\mu\text{m}^2$ の範囲が好ましい。なお、ダイナミック硬さは、島津ダイナミック硬度計 D U H - 201 により測定することができる。

【0181】

単層型感光層の場合は、前記の電荷発生物質と結着樹脂を含有して形成される。結着樹脂としては、電荷発生層および電荷輸送層に用いられる結着樹脂と同様のものを用いることができる。単層型感光層中の電荷発生物質の含有量は、10から85wt%程度、好ましくは20から50wt%とする。単層型感光層には、光電特性を改善する等の目的で電荷輸送物質や高分子電荷輸送物質を添加してもよい。その添加量は5～50wt%とすることが好ましい。また、化合物(I)を加えててもよい。塗布に用いる溶剤や塗布方法は、上記と同様のものを用いることができる。膜厚は5～50μm程度が好ましく、10～40μmとするのがさらに好ましい。

【0182】

電荷発生層

次に電荷発生層について説明する。

【0183】

電荷発生材料は、ビスアゾ、トリスアゾなどのアゾ顔料、ジブロモアントアントロンなどの縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、ピロロピロール顔料、フラトシアニン顔料等既知のもの全て使用することができるが、とくに金属及び無金属フタロシアニン顔料が好ましい。その中でも、特定の結晶を有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、チタニルフタロシアニンが特に好ましい。本発明に用いるクロロガリウムフタロシアニンは、特開平5-98181号公報に公開したように、公知の方法で製造されるクロロガリウムフタロシアニン結晶を、自動乳鉢、遊星ミル、振動ミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー等で機械的に乾式粉碎するか、乾式粉碎後溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。上記の処理において使用される溶剤は、芳香族類(トルエン、クロロベンゼン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等)、脂肪族アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)、脂肪族多価アルコール類(エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等)、芳香族アルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、エステル類(酢酸エステル、酢酸ブチル等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、ジメチルスルホキサイド、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系などである。使用される溶剤は、クロロガリウムフタロシアニンに対して、1~200部、好ましくは10~100部の範囲で用いる。処理温度は、0℃~溶剤の沸点以下、好ましくは10~60℃の範囲で行う。また、粉碎の際に食塩、ほう硝等の磨碎助剤を用いることもできる。磨碎助剤は顔料に対し0.5~20倍、好ましくは1~10倍用いる。

【0184】

ジクロロスズフタロシアニンは、特開平5-140472公報及び、特開平5-140473公報に公開したように、公知の方法で製造されるジクロロスズフタロシアニン結晶を、前記のクロロガリウムフタロシアニンと同様に粉碎、溶剤処理することにより得ることができる。

【0185】

ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、特開平5-263007公報及び、特開平5-279591公報に記載されているように、公知の方法で製造されるクロロガリウムフタロシアニン結晶を、酸またはアルカリ性溶液中での加水分解またはアシッドペースティングを行って、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を合成し、直接溶剤処理を行うか、或いは、合成によって得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うか、溶剤を用いずに乾式粉碎処理を行った後に溶剤処理することによって製造することができる。上記の処理において使用される溶剤は、芳香族類(トルエン、クロロベンゼン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等)、脂肪族アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)、脂肪族多価アルコール類(エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等)、芳香族アルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、エステル類(酢酸エステル、酢酸ブチル等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン等)、ジメチルスルホキサイド、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系などである。使用される溶剤は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンに対して、1~200部、好ましくは10~100部の範囲で用いる。処理温度は、0~150℃、好ましくは室温~100℃の範囲で行う。また、粉碎の際に食塩、ほう硝等の磨碎助剤を用いることもできる。磨碎助剤は顔料に対し0.5~20倍、好ましくは1~10倍用いる。

【0186】

オキシチタニルフタロシアニンは、特開平4-189873号公報及び、特開平5-43813号公報に記載されているように、公知の方法で製造されるオキシチタニルフタロシアニン結晶を、アシッドペースティングするか、あるいは、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて無機塩とともにソルトミリングを行って、X線回折スペクトルにおいて27.2にピークを持つ、比較的結晶性の低いオキシチタニルフタロシアニン結晶としたのち、直接溶剤処理を行うか、或いは、溶剤と共にボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて

湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。アシッドペースティングに用いる酸としては、硫酸が好ましく、濃度70～100%、好ましくは95～100%のものが使用され、溶解は、-20～100℃好ましくは0～60℃の範囲に設定される。濃硫酸の量は、オキシチタニルフタロシアニン結晶の重量に対して、1～100倍、好ましくは3～50倍の範囲に設定される。析出させる溶剤としては、水あるいは、水と有機溶剤の混合溶剤が任意の量で用いられ、水とメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、あるいは、水とベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤の混合溶剤が特に好ましい。析出させる温度については特に制限はないが、発熱を防ぐために、氷等で冷却することが好ましい。また、オキシチタニルフタロシアニン結晶と無機塩との比率は、重量比で1／0.1～1／20で、1／0.5～1／5の範囲が好ましい。上記の溶剤処理において使用される溶剤は、芳香族類(トルエン、クロロベンゼン等)、脂肪族アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)、ハロゲン系炭化水素類(ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン等)、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系などである。使用される溶剤は、オキシチタニルフタロシアニンに対して、1～100部、好ましくは5～50部の範囲で用いる。処理温度は、室温～100℃、好ましくは50～100℃の範囲で行う。磨碎助剤は顔料に対し0.5～20倍、好ましくは1～10倍用いる。

【0187】

接着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択することができる、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい接着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらの接着樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0188】

電荷発生材料と結着樹脂の配合比は(重量比)は10：1～1：10の範囲が好ましい。またこれらを分散させる方法としてはボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができるが、この際、分散によって該の結晶型が変化しない条件が必要とされる。ちなみに実施した前記の分散法のいずれについても分散前と結晶型が変化していないことが確認されている。さらにこの分散の際、粒子を0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、さらに好ましくは0.15μm以下の粒子サイズにすることが有効である。またこれらの分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸n-アブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0189】

また、本発明で用いる電荷発生層の厚みは一般的には、0.1～5μm、好ましくは0.2～2.0μmが適当である。また、電荷発生層を設けるときに用いる塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。さらに、顔料の分散安定性や、光感度を増す目的、あるいは、電気特性を安定化させる目的で化合物(I)を用いて顔料を処理したものを用いても良いし、顔料の分散溶液に加えてもよい。

【0190】

電荷輸送層

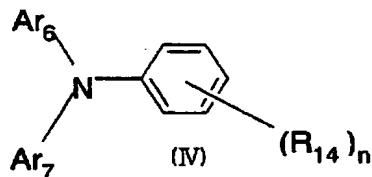
本発明の感光体における電荷輸送層としては、公知の技術によって形成されたものを使用できる。それらの電荷輸送層は、電荷輸送材料と結着樹脂を含有して形成されるか、あるいは高分子電荷輸送材を含有して形成される。

【0191】

電荷輸送材料としては、p-ベンゾキノン、クロラニル、ブロマニル、アントラキノン等のキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン等のフルオレノン化合物、キサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノビニル系化合物、エチレン系化合物等の電子輸送性化合物、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物などの正孔輸送性化合物があげられる。これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送材料特に、構造式(IV)で表わされるトリフェニルアミン系化合物、および構造式(V)で表わされるベンジジン系化合物は、高い電荷(正孔)輸送能と優れた安定性を有しているため、特に好ましく用いることができる。

【0192】

【化9】

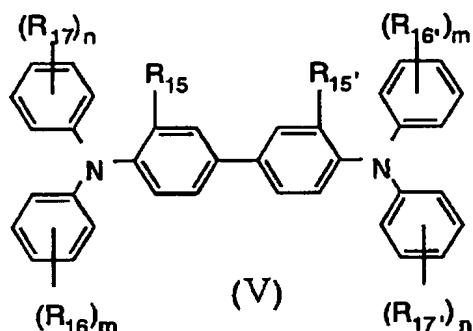


【0193】

(式中、R₁₄は、水素原子またはメチル基を示す。また、nは1又は2を意味する。Ar₆及びAr₇は置換又は未置換のアリール基を示し、置換基としてはハログン原子、炭素数が1～5の範囲のアルキル基、炭素数が1～5の範囲のアルコキシ基、又は炭素数が1～3の範囲のアルキル基で置換された置換アミノ基を示す。)

【0194】

【化10】



【0195】

(式中、R₁₅及びR_{15'}は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基、を表わす。R₁₆、R_{16'}、R₁₇及びR_{17'}は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数1～2のアルキル基で置換されたアミノ基を表わし、mおよびnは0～2の整数である。)

【0196】

それぞれの化合物例を表56～61に示す。

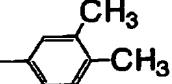
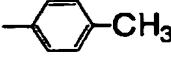
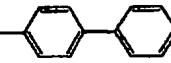
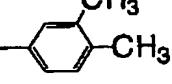
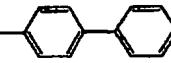
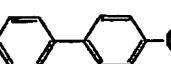
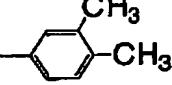
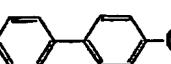
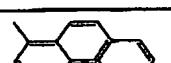
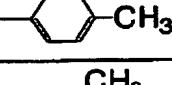
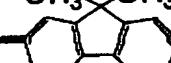
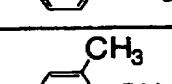
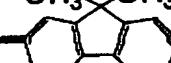
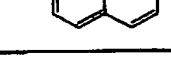
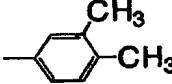
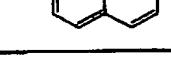
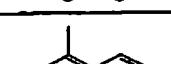
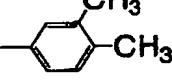
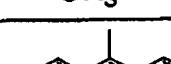
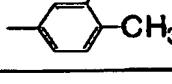
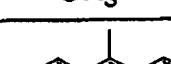
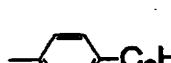
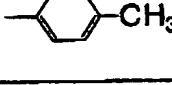
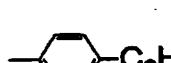
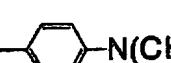
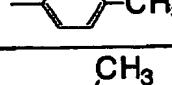
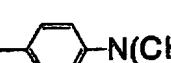
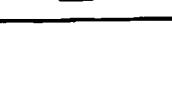
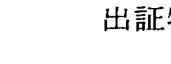
【0197】

【表 56】

化合物 No.	R_{14}	Ar_6	Ar_7
1	4-CH ₃		
2	3, 4-CH ₃		
3	4-CH ₃		
4	3, 4-CH ₃		
5	4-CH ₃		
6	3, 4-CH ₃		
7	4-CH ₃		
8	3, 4-CH ₃		
9	4-CH ₃		
10	3, 4-CH ₃		
11	4-CH ₃		
12	3, 4-CH ₃		
13	4-CH ₃		
14	3, 4-CH ₃		
15	4-CH ₃		
16	3, 4-CH ₃		
17	4-CH ₃		
18	3, 4-CH ₃		
19	4-CH ₃		
20	3, 4-CH ₃		
21	4-CH ₃		
22	3, 4-CH ₃		
23	4-CH ₃		
24	3, 4-CH ₃		

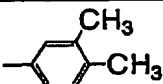
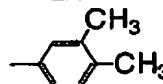
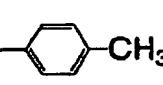
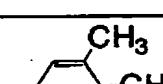
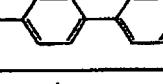
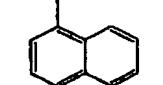
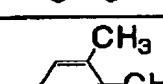
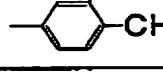
【0198】

【表 57】

化合物 No.	R ₁₄	Ar ₆	Ar ₇
25	4-CH ₃		
26	3, 4-CH ₃		
27	4-CH ₃		
28	3, 4-CH ₃		
29	4-CH ₃		
30	3, 4-CH ₃		
31	4-CH ₃		
32	3, 4-CH ₃		
33	4-CH ₃		
34	3, 4-CH ₃		
35	4-CH ₃		
36	3, 4-CH ₃		
37	4-CH ₃		
38	3, 4-CH ₃		
39	4-CH ₃		
40	3, 4-CH ₃		
41	4-CH ₃		
42	3, 4-CH ₃		
43	4-CH ₃		
44	3, 4-CH ₃		
45	4-CH ₃		
46	3, 4-CH ₃		
47	4-CH ₃		
48	3, 4-CH ₃		

【0199】

【表58】

化合物 No.	R ₁₄	Ar ₆	Ar ₇
49	4-CH ₃		
50	3, 4-CH ₃		
51	4-CH ₃		
52	3, 4-CH ₃		
53	4-CH ₃		
54	3, 4-CH ₃		
55	4-CH ₃		
56	3, 4-CH ₃		
57	4-CH ₃		
58	3, 4-CH ₃		
59	4-CH ₃		
60	3, 4-CH ₃		
61	4-CH ₃		
62	3, 4-CH ₃		

【0200】

【表59】

化合物No.	$R_{15}, R_{15'}$	$(R_{16})_m, (R_{16'})_m$	$(R_{17})_n, (R_{17'})_n$
1	CH ₃	H	H
2	CH ₃	2-CH ₃	H
3	CH ₃	3-CH ₃	H
4	CH ₃	4-CH ₃	H
5	CH ₃	4-CH ₃	2-CH ₃
6	CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃
7	CH ₃	4-CH ₃	4-CH ₃
8	CH ₃	3, 4-CH ₃	H
9	CH ₃	3, 4-CH ₃	3, 4-CH ₃
10	CH ₃	4-C ₂ H ₅	H
11	CH ₃	4-C ₃ H ₇	H
12	CH ₃	4-C ₄ H ₉	H
13	CH ₃	4-C ₂ H ₅	2-CH ₃
14	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3-CH ₃
15	CH ₃	4-C ₂ H ₅	4-CH ₃
16	CH ₃	4-C ₂ H ₅	3, 4-CH ₃
17	CH ₃	4-C ₃ H ₇	3-CH ₃
18	CH ₃	4-C ₃ H ₇	4-CH ₃
19	CH ₃	4-C ₄ H ₉	3-CH ₃
20	CH ₃	4-C ₄ H ₉	4-CH ₃

【0201】

【表60】

化合物No.	$R_{15}, R_{15'}$	$(R_{16})_m, (R_{16'})_m$	$(R_{17})_n, (R_{17'})_n$
21	CH_3	$4-C_2H_5$	$4-C_2H_5$
22	CH_3	$4-C_2H_5$	$4-OCH_3$
23	CH_3	$4-C_3H_7$	$4-C_3H_7$
24	CH_3	$4-C_3H_7$	$4-OCH_3$
25	CH_3	$4-C_4H_9$	$4-C_4H_9$
26	CH_3	$4-C_4H_9$	$4-OCH_3$
27	H	$3-CH_3$	H
28	Cl	H	H
29	Cl	$2-CH_3$	H
30	Cl	$3-CH_3$	H
31	Cl	$4-CH_3$	H
32	Cl	$4-CH_3$	$2-CH_3$
33	Cl	$4-CH_3$	$3-CH_3$
34	Cl	$4-CH_3$	$4-CH_3$
35	C_2H_5	H	H
36	C_2H_5	$2-CH_3$	H
37	C_2H_5	$3-CH_3$	H
38	C_2H_5	$4-CH_3$	H
39	C_2H_5	$4-CH_3$	$4-CH_3$
40	C_2H_5	$4-C_2H_5$	$4-CH_3$

【0202】

【表61】

化合物No.	$R_{15}, R_{15'}$	$(R_{16})_m, (R_{16'})_m$	$(R_{17})_n, (R_{17'})_n$
41	C_2H_5	$4-C_3H_7$	$4-CH_3$
42	C_2H_5	$4-C_4H_9$	$4-CH_3$
43	OCH_3	H	H
44	OCH_3	$2-CH_3$	H
45	OCH_3	$3-CH_3$	H
46	OCH_3	$4-CH_3$	H
47	OCH_3	$4-CH_3$	$4-CH_3$
48	OCH_3	$4-C_2H_5$	$4-CH_3$
49	OCH_3	$4-C_3H_7$	$4-CH_3$
50	OCH_3	$4-C_4H_9$	$4-CH_3$
51	CH_3	$2-N(CH_3)_2$	H
52	CH_3	$3-N(CH_3)_2$	H
53	CH_3	$4-N(CH_3)_2$	H
54	CH_3	4-Cl	H

【0203】

これらは、単独または2種以上混合して用いることができる。また、高分子電荷輸送材を用いることもできる。高分子電荷輸送材としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシランなどの電荷輸送性を有する公知のものを用いることができる。特に、特開平8-176293号公報や特開平8-208820号公報に示されているポリエステル系高分子電荷輸送材は、高い電荷輸送性を有しており、とくに好ましいものである。高分子電荷輸送材はそれだけでも成膜可能であるが、上記結着樹脂と混合して成膜してもよい。

【0204】

さらに電荷輸送層に用いる結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン

共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルー無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーアルキッド樹脂や、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン、特開平8-176293号公報や特開平8-208820号公報に示されているポリエステル系高分子電荷輸送材など高分子電荷輸送材を用いることもできる。さらに、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、ジルコニウムカッピング剤などの有機ジルコニウム化合物、チタンキレート化合物、チタンアルコキシド化合物、チタネートカッピング剤などの有機チタン化合物、アルミニウムキレート化合物、アルミニウムカッピング剤などの有機アルミニウム化合物のほか、アンチモンアルコキシド化合物、ゲルマニウムアルコキシド化合物、マンガンアルコキシド化合物、マンガンキレート化合物、スズアルコキシド化合物、スズキレート化合物、アルミニウムシリコンアルコキシド化合物、アルミニウムチタンアルコキシド化合物、アルミニウムジルコニウムアルコキシド化合物、などの有機金属化合物、とくに有機ジルコニウム化合物、有機チタニル化合物、有機アルミニウム化合物は残留電位が低く良好な電子写真特性を示すため、好ましく使用される。また、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス-2-メトキシエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -2-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプロプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 β -3, 4-エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン等のシランカッピング剤など、あるいは光硬化性樹脂などの硬化型マトリックスを用いてもよく、さらにこれらと硬化可能な例えば化合物(I)の電荷輸送剤を用いてもよい。これらの結着樹脂は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量比)は10:1~1:5が好ましい。

【0205】

本発明で用いる電荷輸送層の厚みは一般的には、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ が適当である。塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアーナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。

【0206】

さらに電荷輸送層を設けるときに用いる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状もしくは直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0207】

また、画像形成装置中で発生するオゾンや酸化性ガス、あるいは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等があげられる。光安定剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体が挙げられる。

【0208】

また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。本発明の感光体に使用可能な電子受容物質としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン

、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸等や、化合物（I）をあげることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系やC₁, CN, NO₂等の電子吸引性置換基を有するベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0209】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、トナー組成物、キャリアの説明において、特に断りのない限り、「部」は全て「重量部」を意味する。

【0210】

なお、トナー組成物、キャリア、及び静電潜像現像剤の製造において、各測定は以下の方法で行った。

【0211】

<カルシウム化合物粒子の体積平均粒子径測定>

粒子を硬化性樹脂で包埋し、ダイアモンドカッターで薄くスライスしてTEMにて観察する。その画像をプリントして1次粒子をサンプルとして任意に50サンプル抽出し、その画像面積に相当する円形粒子の直径を体積平均粒子径とした。

【0212】

<電気抵抗測定>

図6に示されるように、測定試料33を厚みHとして下部電極34と上部電極32とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで厚みを測定し測定試料33の電気抵抗を高電圧抵抗計で計測した。具体的には、特定酸化チタンの試料に成形機にて500kg/cm²の圧力を加えて測定ディスクを作成した。次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、セル内の上部電極32と下部電極34との間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター36の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0213】

また、キャリアの試料を100μの下部電極4に充填し、上部電極2をセット

し、その上から3.43kgの荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター5の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0214】

<トナー平均形状指数S F 1>

本発明において、トナーの平均形状指数S F 1とは、下記式で計算された値を意味し、真球の場合 S F 1 = 100となる。

【数2】

$$S F 1 = (M L^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100$$

ここで、M L : 粒子の絶対最大長、A : 粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0215】

平均形状指数を求めるための具体的な手法として、トナー画像を光学顕微鏡から画像解析装置（L U Z E X III、（株）ニレコ製）に取り込み、円相当径を測定して、最大長および面積から、個々の粒子について上記式の $M L^2 / A$ の値を求める。

【0216】

<帯電量測定>

実機評価試験における帯電量は、現像器中のマグスリープ上の現像剤を採取し、25℃、55%RHの条件下で東芝社製TB200にて測定した。

【0217】

[無機粒子の調整]

(A) 炭酸カルシウム粒子の調整

粒子作製：2Lのステンレススピーカー中で、15重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度25℃で30%濃度の炭酸ガスを2.0L/minの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチャで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。

【0218】

表面処理：次に炭酸カルシウム粒子をトルエン溶液中に分散し、シリコーンオイルを投入して超音波をかけエバポレーターでトルエンを留去し、更に150℃で1時間の加熱を加えた後粉碎して、平均粒径150nmの表面処理炭酸カルシウム粒子Aを得た。

【0219】

(B) 炭酸カルシウム粒子の調整

炭酸カルシウム粒子の調整において、「粒子作製」は上記炭酸カルシウム粒子Aと同様にして「表面処理」を以下のように行った。

【0220】

表面処理：固体分10重量%の炭酸カルシウム粒子のスラリーを65℃に調整した。該スラリーを分散機により攪拌させながら、オレイン酸ナトリウム含有量が60重量%、ステアリン酸ナトリウム含有量が20重量%及びパルミチン酸ナトリウム含有量が20重量%である脂肪酸混合物を添加し、攪拌した後プレス脱水した。得られた濾過ケーキを箱型乾燥機で乾燥させた後、解碎することにより、平均粒径150nm、脂肪酸混合物で処理された表面処理炭酸カルシウム粒子Bを得た。

【0221】

(C) 炭酸カルシウム粒子の調整

粒子作製：2Lのステンレススピーカー中で、10重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度20℃で30%濃度の炭酸ガスを2.0L/m inの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチャで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。表面処理は、炭酸カルシウム粒子Aの調整と同様に行って平均粒径70nmの表面処理炭酸カルシウム粒子Cを得た。

【0222】

(D) 炭酸カルシウム粒子の調整

粒子作製：2Lのステンレススピーカー中で、20重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度25℃で30%濃度の炭酸ガスを2.0L/m inの速度で

吹き込み、懸濁液の電導度が二次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチャで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。表面処理は、炭酸カルシウム粒子A調整と同様に行って平均粒径200nmの表面処理炭酸カルシウム粒子Dを得た。

【0223】

(E) 含水珪酸アルミニウム粒子の調整

原料としてケイ酸ナトリウムと硫酸アルミニウムを用い、モル比でSi/A1=1となるように攪拌しながら原料を連続的に混合した。同時に反応pHが10~12となるように水酸化ナトリウムを添加し中和することによりシリカ・アルミナゲルを調整した。つぎに硝酸アンモニウム水溶液をゲル中のナトリウムに対して2倍当量用い、室温にてナトリウムをアンモニウムにイオン交換した。ついで、交換したアンモニウムを600℃、2hrの焼成により除去した。さらに乾式粉碎し、原料粉体とした。上記原料粉体をスラリー濃度10wt%になるようオートクレーブに仕込み、200℃、1日間さらに250℃、3日間水熱反応を行った。冷却後、反応液をヌッチャで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、平均粒径200nmの含水珪酸アルミニウム粒子Eを得た。

【0224】

(F) 未表面処理炭酸カルシウム粒子の調整

炭酸カルシウム粒子の調整において、「粒子作製」は上記炭酸カルシウム粒子Aと同様にして平均粒径140nmの未表面処理炭酸カルシウム粒子Fを得た。

【0225】

(G) 炭酸カルシウム粒子の調整

粒子作製：2Lのステンレススピーカー中で、22重量%濃度の石灰乳1000gに、化合開始温度28℃で30%濃度の炭酸ガスを2.0L/minの速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチャで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、炭酸カルシウム粒子を得た。表面処理は、炭酸カルシウム粒子Aの調整と同様に行って平均粒径260nmの表面処理炭酸カルシウム粒子Gを得た。

【0226】

〔着色粒子の製造方法〕

(i) 着色粒子A 製造方法

スチレン - n - ブチルアクリレート樹脂 100 部

(Tg = 61°C, Mn = 6000, Mw = 35000)

カーボンブラック 3 部

(モーガルL : キャボット製)

【0227】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミルで粉碎した後、風力式分級機で分散して D50 = 5.0 μm, SF1 = 148.8 の黒トナーAを得た。

【0228】

(i i) 着色粒子B 製造方法

<樹脂分散液(1)の調整>

スチレン 370 質量部

n - ブチルアクリレート 30 質量部

アクリル酸 8 質量部

ドデカンチオール 24 質量部

四臭化炭素 4 質量部

【0229】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6 質量部及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）10 質量部をイオン交換水550 質量部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10 分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4 質量部を溶解したイオン交換水50 質量部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70°Cになるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。その結果平均粒子径が155 nm であり、Tg = 59°C、重量平均分子量Mw = 12000 の樹脂粒子が分散された樹脂分散液(1)が得られた。

【0230】

<樹脂分散液（2）の調整>

スチレン	280 質量部
n-ブチルアクリレート	120 質量部
アクリル酸	8 質量部

【0231】

以上の成分を混合して溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール400：三洋化成（株）製）6質量部及びアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬（株）製）12質量部をイオン交換水550質量部に溶解したものにフラスコ中で乳化分散させ、10分間ゆっくり混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3質量部を溶解したイオン交換水50質量部を投入した。窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果平均粒子径が105nmであり、 $T_g = 53^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量 $M_w = 550000$ の樹脂粒子が分散された樹脂分散液（2）が得られた。

【0232】

[着色剤分散液]

<着色剤分散液（1）の調整>

カーボンブラック	50 質量部
(モーガルL：キャボット製)	
ノニオン性界面活性剤	5 質量部
(ノニポール400：三洋化成（株）製)	
イオン交換水	200 質量部

【0233】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（カーボンブラック）粒子が分散された着色剤分散液（1）を調整した。

【0234】

<着色剤分散液（2）の調整>

Cyan 風料 C.I. Pigment Blue 15 : 3	70 質量部
----------------------------------	--------

ノニオン性界面活性剤

5 質量部

(ノニポール400：三洋化成（株）製)

イオン交換水

200 質量部

【0235】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（Cyan顔料）粒子が分散された着色剤分散液（2）を調整した。

【0236】

<着色剤分散液（3）の調整>

Magenta顔料C.I.Pigment Red 122

70 質量部

ノニオン性界面活性剤

5 質量部

(ノニポール400：三洋化成（株）製)

イオン交換水

200 質量部

【0237】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（Magenta顔料）粒子が分散された着色剤分散液（3）を調整した。

【0238】

<着色剤分散液（4）の調整>

Yellow顔料C.I.Pigment Yellow 180

100 質量部

ノニオン性界面活性剤

5 質量部

(ノニポール400：三洋化成（株）製)

イオン交換水

200 質量部

【0239】

以上の成分を混合して、溶解、ホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散し、平均粒子径が250nmである着色剤（Yellow顔料）粒子が分散された着色剤分散液（4）を調整した。

【0240】

[離型剤分散液（1）の調整]

パラフィンワックス

50 質量部

(HNP0190：日本精蠅（株）製、融点85℃)

カチオン性界面活性剤

5 質量部

(サニゾールB50：花王（株）製)

【0241】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼製フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて10分間分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が550nmである離型剤粒子が分散された離型剤分散液（1）を調整した。

【0242】

[凝集粒子の調整]

樹脂分散液（1） 120 質量部

樹脂分散液（2） 80 質量部

着色剤分散液（1） 200 質量部

離型分散液（1） 40 質量部

カチオン性界面活性剤 1.5 質量部

(サニゾールB50：花王（株）製)

【0243】

以上の成分を、丸型ステンレス鋼鉄フラスコ中でホモジナイザー（ウルトラタラックスT50：IKA社製）を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら50℃まで加熱した。45℃で20分間保持した後、光学顕微鏡で確認したところ、平均粒径が約5.0μmである凝集粒子が形成されていることが確認された。更に上記分散液に、樹脂含有微粒子分散液として樹脂分散液（1）を緩やかに60質量部追加した。そして加熱用オイルバスの温度を50℃まで上げて30分間保持した。光学顕微鏡にて観察したところ、平均粒径が約5.6μmである付着粒子が形成されていることが確認された。

【0244】

[着色粒子Bの作成]

上記凝集粒子の分散液にアニオン性界面活性剤（ネオゲンSC：第一工業製薬

(株) 製) 3 質量部を追加した後、前記ステンレス鋼鉄フラスコ中を密閉し、磁力シールを用いて攪拌しながら 105℃まで加熱し、4 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で充分に洗浄した後、乾燥させることにより、静電荷像現像用着色粒子Bを得た。

【0245】

<着色粒子K u r o Bの生成>

着色剤分散液(1)を用いて上記凝集粒子の調整および着色粒子の作成の手法にて SF₁ = 128.5、粒径 D₅₀ = 5.8 μm の K u r o トナーを得た。

【0246】

<着色粒子C y a n Bの生成>

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(2)を用い、更に上記着色粒子の作成の手法にて SF₁ = 130、粒径 D₅₀ = 5.6 μm の C y a n トナーを得た。

【0247】

<着色粒子M a g e n t a Bの生成>

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(3)を用い、更に上記着色粒子の作成の手法にて SF₁ = 132.5、粒径 D₅₀ = 5.5 μm の M a g e n t a トナーを得た。

【0248】

<着色粒子Y e l l o w Bの生成>

上記凝集粒子の調整において着色剤分散液(1)の代わりに着色剤分散液(4)を用い、更に上記着色粒子の作成の記手法にて SF₁ = 127、粒径 D₅₀ = 5.9 μm の Y e l l o w トナーを得た。

【0249】

[キャリアの生成]

フェライト粒子 (平均粒径 : 50 μm)	100 部
トルエン	14 部
スチレン - メチルメタクリレート共重合体 (成分比 : 90 / 10、Mw = 75,000)	2 部

カーボンブラック（R 330：キャボット社製） 0. 2部

【0250】

まず、フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌させて、分散した被覆液を調整し、次に、この被覆液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーに入れて、60℃において30分攪拌した後、さらに加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリアを得た。このキャリアは、1000V/cmの印加電界時の体積固有抵抗値が10¹¹Ω cmであった。

【0251】

＜感光体1の製造＞

感光体表面層が電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなる感光体の作製例を以下に示す。

【0252】

JIS A3003合金よりなる直径84mmの引き抜き管を用意し、センタレス研磨装置により研磨し、表面粗さをRz = 0.5μmとした。洗浄工程としてこのシリンダーを脱脂処理、2wt%水酸化ナトリウム溶液で1分間エッティング処理、中和処理、更に純水洗浄を順に行った。次に、陽極酸化処理工程として10wt%硫酸溶液によりシリンダー表面に陽極酸化膜（電流密度1.0A/dm²）を形成した。水洗後、1wt%酢酸ニッケル溶液80℃に20分間浸漬して封孔処理を行った。更に純水洗浄、乾燥処理を行った。このようにして、アルミニウムシリンダー表面に7μmの陽極酸化膜を形成した。

【0253】

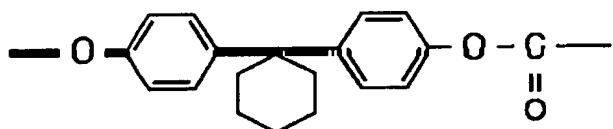
このアルミニウム基材上にX線回折スペクトルにおけるブレック角（2θ ± 0.2°）が、7.4°、16.6°、25.5°、28.3°に強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアニンの1部をポリビニルブチラール（エスレックBM-S、積水化学）1部、および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスピーズとともにペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を前記下引き層上に浸漬コートし、100℃で10分間加熱乾燥して膜厚約0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0254】

下記構造のベンジン化合物2部、高分子化合物（粘度平均分子量 40, 000）3部をクロロベンゼン20部に溶解させた塗布液を前記電荷発生層上に浸漬コーティング法で塗布し、110℃、40分の加熱を行なって膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。これを感光体1とする。

【0255】

【化11】



基本単位1

下記に示す構成材料を、イソプロピルアルコール5部、テトラヒドロフラン3部、蒸留水0.3部に溶解させ、イオン交換樹脂（アンバーリスト15E）0.5部を加え、室温で攪拌することにより24時間加水分解を行った。

【0256】

構成材料

例示化合物 261	2部
メチルトリメトキシシラン	2部
テトラメトキシシラン	0.5部
コロイダルシリカ	0.3部

【0257】

加水分解したものからイオン交換樹脂を濾過分離した液体2部に対し、アルミニウムトリスアセチルアセトナートを0.04部、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン（BHT）0.1部を加え、このコーティング液を前記電荷輸送層の上にリング型浸漬塗布法により塗布し、室温で30分風乾した後、170℃で1時間加熱処理して硬化し、膜厚約3μmの表面層を形成した。

【0258】

(実施例1)

上記着色粒子BのKuro、Cyan、Magenta、Yellowトナー

のそれぞれ100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、平均粒径40nmの疎水性シリカ（RX50、日本エロジル社製）1.2部、炭酸カルシウム粒子A0.6部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。上述のキャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0259】

(実施例2)

上記着色粒子KuroB100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、平均粒径40nmの疎水性シリカ（RX50、日本エロジル社製）1.2部、炭酸カルシウム粒子B1.0部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0260】

(実施例3)

上記着色粒子KuroB100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、平均粒径40nmの疎水性シリカ（RX50、日本エロジル社製）1.2部、炭酸カルシウム粒子C0.6部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0261】

(実施例4)

上記着色粒子KuroB100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、平均粒径40nmの疎水性シリカ（RX50、

日本アエロジル社製) 1. 2部、炭酸カルシウム粒子D 1. 3部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0262】

(実施例5)

上記着色粒子KuroA 100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.9部、平均粒径40nmの疎水性シリカ(RX50、日本アエロジル社製)1.3部、炭酸カルシウム粒子A 1.3部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0263】

(実施例6)

上記着色粒子KuroB 100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、シリコーンオイルで表面処理した平均粒径40nmの疎水性シリカ1.2部、炭酸カルシウム粒子B 1.0部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40rpmで20分間攪拌し、177μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0264】

(実施例7)

上記着色粒子KuroB 100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15nmの疎水性チタニア0.8部、シリコーンオイルで表面処理した平均粒径40nmの疎水性シリカ1.2部、炭酸カルシウム粒子F 0.6部をヘンシェルミキサーを用い、周速32m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45μm網目

のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40 rpmで20分間攪拌し、177 μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0265】

(実施例8)

実施例7において炭酸カルシウム粒子Fを含水珪酸アルミニウム粒子に変えた以外は同様に作製して現像剤を得た。

【0266】

(比較例1)

実施例2において炭酸カルシウム粒子Bを除いた他は同様に作製して現像剤を得た。(シリカのモース硬度は7、チタニアのモース硬度は6.5~7)

【0267】

(比較例2)

上記着色粒子KuroB100部にデシルシランで表面処理した平均粒径15 nmの疎水性チタニア0.8部、シリコーンオイルで表面処理した平均粒径40 nmの疎水性シリカ1.2部、平均粒径650 nmの酸化セリウム(モース硬度7)0.6部をヘンシェルミキサーを用い、周速32 m/sで10分間ブレンドをおこなった後、45 μm網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、トナーを得た。キャリア100部と上記トナー5部をV-ブレンダーを用い40 rpmで20分間攪拌し、177 μmの網目を有するシーブで篩うことにより現像剤を得た。

【0268】

(比較例3)

実施例4において炭酸カルシウム粒子Dを平均粒径200 nmのアルミナ(モース硬度9)に変えた以外は同様に作製して現像剤を得た。

【0269】

[評価]

上記実施例及び比較例に記載の現像剤を用い、潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、

前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像保持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上にロール熱定着する定着手段と、を有して画像形成方法をおこなう Fuji Xerox 社製 Docu Centre Color 500 改造機を用いて 2 万枚複写の長期走行テストをし、転写性、感光体汚染、傷の評価を行った。そして、上記感光体は、Docu Centre Color 500 オリジナル感光体(有機感光体)から表面層が架橋構造を有するシロキサン系樹脂からなる感光体 1 に取り替えて行った。

【0270】

トナー帶電量、転写効率はテスト初期の結果、感光体汚染、感光体傷は複写 2 万枚後の感光体の観察結果である。

【0271】

転写性の評価は、転写工程終了時にハードストップを行い、転写材のトナー重量をトナー除去前後の測定から転写トナー量 a を求め、同様に感光体上に残ったトナー量 b を求め、次式により転写効率を求めた。

【数3】

$$\text{転写効率 } \eta (\%) = a * 100 / (a + b)$$

そして、次の様に判断を行った。

$$\eta \geq 90\% \cdots \bigcirc, \quad \eta < 90\% \cdots \times$$

【0272】

感光体汚染および感光体傷は、汚染なしは○、汚染ありは×、傷なしは○、傷ありは×とした。

【0273】

その結果を表 62 に示す。

【0274】

【表62】

DocuCentre Color 500評価結果

実施例	モース硬度	帶電量(−μC/g)	転写効率(%)			感光体汚染			感光体傷			
			温湿度 = 29°C, 90% RH		温湿度 = 10°C, 20% RH		温湿度 = 10°C, 20% RK		温湿度 = 29°C, 90% RH		温湿度 = 10°C, 20% RK	
			値	判定	値	判定	値	判定	値	判定	値	判定
Kuro	3	35.0	40.1	9.3	○	9.6	○	○	○	○	○	○
Cyan	3	38.5	43.5	9.5	○	9.8	○	○	○	○	○	○
Magenta	3	37.2	42.5	9.4	○	9.7	○	○	○	○	○	○
1 Yellow	3	40.1	46.3	9.5	○	9.7	○	○	○	○	○	○
実施例2	3	36.8	40.5	9.4	○	9.6	○	○	○	○	○	○
実施例3	3	36.5	42.1	9.2	○	9.5	○	○	○	○	○	○
実施例4	3	36.8	43.3	9.5	○	9.8	○	○	○	○	○	○
実施例5	3	33.4	38.2	9.0	○	9.3	○	○	○	○	○	○
実施例6	3	38.0	43.7	9.3	○	9.7	○	○	○	○	○	○
実施例7	3	31.3	35.6	9.3	○	9.7	○	○	○	○	○	○
実施例8	2~2.5	30.5	36.8	9.1	○	9.3	○	○	○	○	○	○
比較例1	6.5~7	38.9	45.7	8.7	×	9.3	○	×	○	○	○	○
比較例2	7	36.5	42.3	8.8	×	9.4	○	○	○	×	×	×
比較例3	9	32.2	36.8	9.0	×	9.4	○	○	○	×	×	×

【0275】

本発明の、モース硬度が2~4.5の無機粒子を用いたトナーの現像剤は、実

施例1～8の結果のように帶電維持性が良好であり、長期繰り返し使用においても転写性が良好であった。また各現像剤評価において2万枚複写後に感光体を抜き出し、表面観察を行ったところ、傷／偏磨耗、汚染は軽微であった。更に実施例2において、4万枚後でも感光体に問題はなかった。

【0276】

一方、モース硬度が2～4.5の無機粒子を用いていないトナーの現像剤は、比較例1～3の結果のように、2万枚複写後に感光体を抜き出し表面観察を行ったところ、汚染がハッキリと確認できた。また、比較例2，3の結果のように、傷／偏磨耗がハッキリと確認できた。

【0277】

【発明の効果】

本発明の画像形成方法によれば、潜像担持体の汚染および潜像担持体への傷付きや偏磨耗を防止することができ、長期間安定して良好な画質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いられる感光体の一例を示す拡大断面図である。

【図2】 本発明に用いられる感光体の他の一例を示す拡大断面図である。

【図3】 本発明に用いられる感光体の他の一例を示す拡大断面図である。

【図4】 本発明に用いられる感光体の他の一例を示す拡大断面図である。

【図5】 本発明に用いられる感光体の他の一例を示す拡大断面図である。

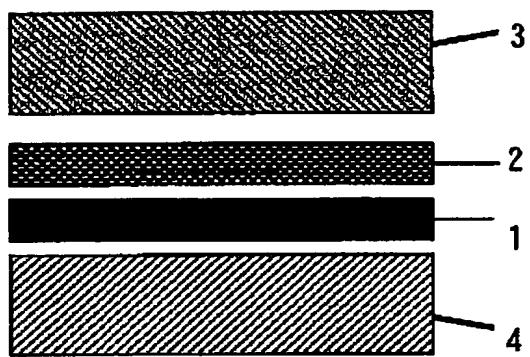
【図6】 本発明の実施例および比較例に用いたキャリアの体積固有抵抗を求めるための装置構成を示す模式図である。

【符号の説明】

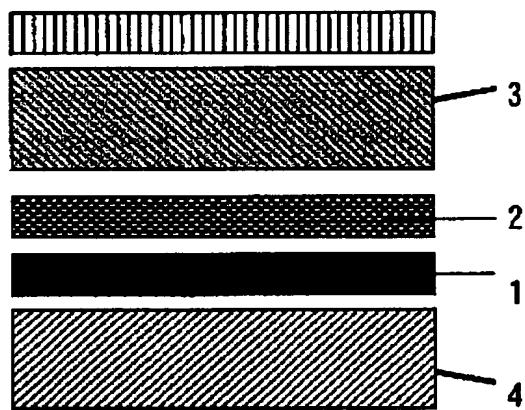
1 下引き層、2 電荷発生層、3 電荷輸送層、4 導電性支持体、5 表面保護層、6 単層型感光層、31 ガード電極、32 上部電極、33 測定試料、34 下部電極、35 試料保持リング、36 エレクトロメーター。

【書類名】 図面

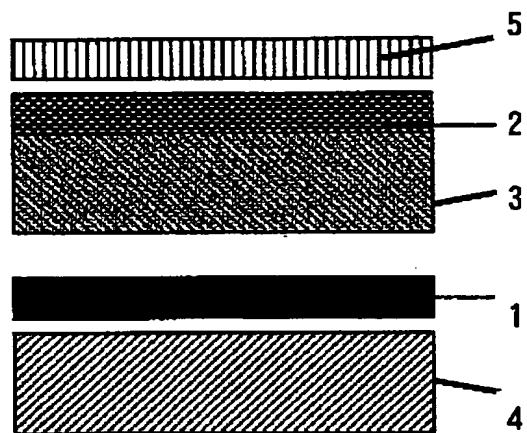
【図 1】



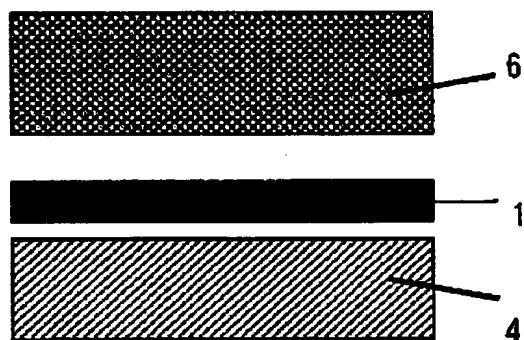
【図 2】



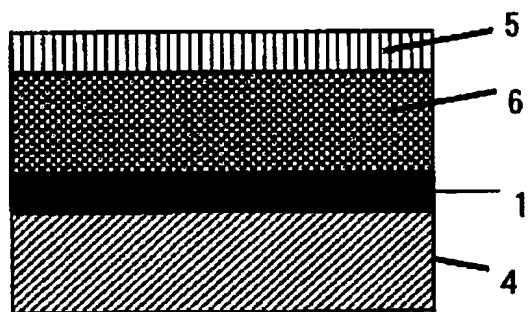
【図 3】



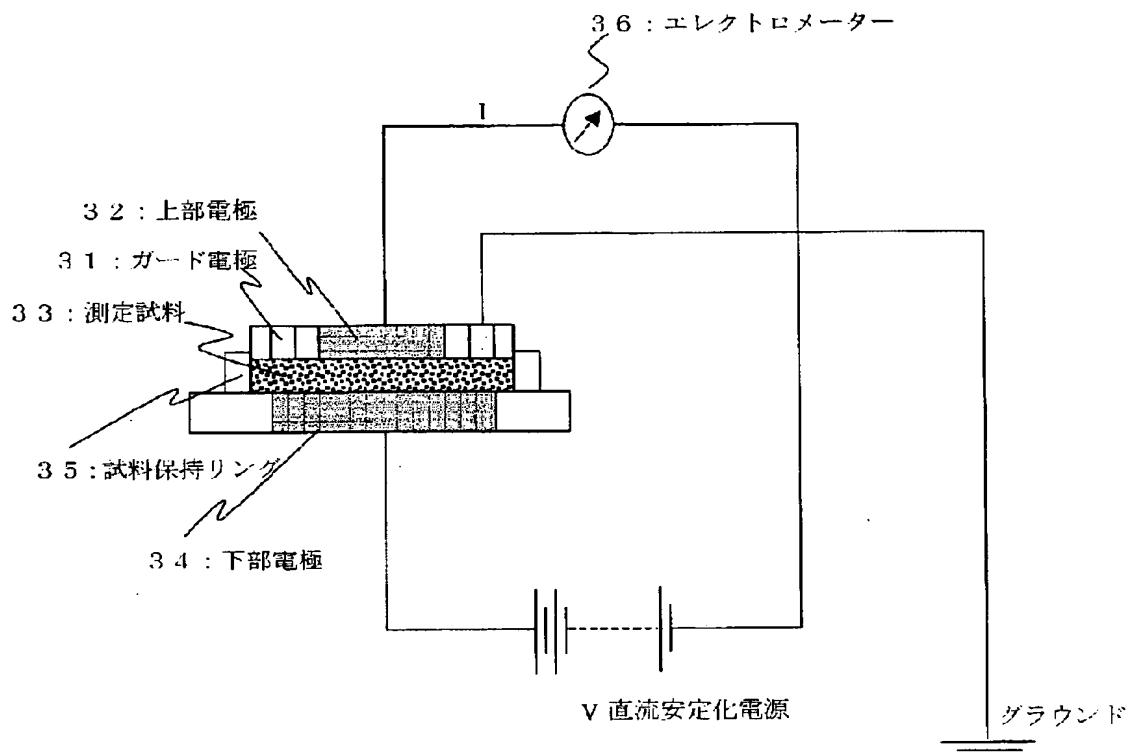
【図 4】



【図 5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 潜像担持体の汚染および感光体への傷付きを防止することができ、長期間安定して良好な画質を得るための画像形成方法を提供する。

【解決手段】 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、前記トナーは、少なくともモース硬度が2～4.5の無機粒子を含有し、前記潜像担持体の表面層は電荷輸送性を有し、架橋構造を有するシリコン系樹脂からなる画像形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2003-079896

出願人履歴情報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日 1996年 5月29日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏名 富士ゼロックス株式会社